Nachweis permutationsisomerer Benzoxazaphospholine durch dynamische ^{31}P NMR Untersuchungen

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Andreas Burmester
aus Tübingen

1979

Nachweis permutationsisomerer Benzoxazaphospholine durch dynamische ^{31}P NMR Untersuchungen

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Andreas Burmester
aus Tübingen

1979

Tag der mündlichen Prüfung : 3o. Oktober 1979
Dekan : Professor Dr. M. Hanack
1. Berichterstatter : Professor Dr. H.B. Stegmann
2. Berichterstatter : Professor Dr. E. Bayer

UNIV. LEIDEN BIBL.

a b s t r a c t

BURMESTER, ANDREAS

NACHWEIS PERMUTATIONSISOMERER BENZOXAZAPHOSPHOLINE DURCH DYNAMISCHE ^{31}P NMR UNTERSUCHUNGEN

Zwei dynamische Effekte, die an (2-Hydroxy-phenylimino)-phosphoranen bei ^{1}H und ^{31}P NMR Untersuchungen beobachtet werden können, machten die Synthese definierter (2-Hydroxy-phenylimino)-triphenyl- und -alkyldiphenylphosphorane notwendig. Im Rahmen dieser Bemühungen konnte eine elegante Methode zur Synthese p-substituierter Diphenylmethylphenole entwickelt werden. Die Bestimmung der thermodynamischen Parameter der (2-Hydroxy-phenylimino)phosphoran - (1,3,2)-Benzoxazaphospholin Tautomerie liefert die Erkenntnis, daß sterische Effekte weit mehr als elektronische die Lage des Tautomeriegleichgewichtes bestimmen. Mit Hilfe von ^{1}H DNMR Untersuchungen und sich anschließender Linienformanalyse konnten für die Tautomerie vom cyclischen (1,3,2)-Benzoxazaphospholin zum acyclischen (2-Hydroxy-phenylimino)-phosphoran an sechs Verbindungen Arrhenius Aktivierungsenergien zwischen 19.8 und 22.2 kcal/Mol ermittelt werden. Für alle untersuchten neun (1,3,2)-Benzoxaza-alkyl-diphenylphospholine gelang mit Hilfe von ^{31}P NMR Untersuchungen der Nachweis permutationsisomerer Formen. Neben der Zuordnung der ^{31}P NMR Hochfeldresonanzsignale konnten mit ^{31}P DNMR Untersuchungen und nachfolgender Linienformanalyse die kinetischen Daten der (1,3,2)-Benzoxazaphospholin Permutationsisomerie berechnet werden. Die Arrhenius Aktivierungsenergien liegen zwischen 10.4 und 16.6 kcal/Mol. Dieses Ergebnis und die Tatsache, daß sich die Lebensdauern der diskutierten Spezies deutlich unterscheiden, schließt eine Umorientierung der Liganden über die Tautomerie als irregulären Prozeß aus.

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Herrn Professor Dr. Hartmut B. Stegmann in der Zeit vom Februar 1977 bis August 1979 am Institut für Organische Chemie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen durchgeführt.

Ich danke Herrn Professor Dr. Hartmut B. Stegmann sowie Herrn Professor Dr. Klaus Scheffler herzlich für viele anregende Diskussionen und für ihre Hilfe bei der Durchführung dieser Arbeit.

Meinen Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41536519_0049

NACHWEIS PERMUTATIONSISOMERER BENZOXAZAPHOSPHOLINE DURCH DYNAMISCHE ^{31}P NMR UNTERSUCHUNGEN

Seite

A THEORETISCHER TEIL

1.o Einleitung und Problemstellung..... 1

2.o Grundlagen und Kriterien zur Bestimmung der kinetischen Parameter der (2-Hydroxyphenylimino)phosphoran - (1,3,2)-Benzoxazaphospholin Tautomerie und der (1,3,2)-Benzoxazaphospholin Permutationsisomerie..... 5

2.1 Grundlagen..... 5

2.1.1 Austauschprozesse..... 5

2.1.2 Grundlagen - Linienformanalyse..... 1o

2.2 Computersimulierte Kernresonanzspektren..... 12

2.2.1 SIMTUX - Simulationsprogramm..... 12

2.2.2 Das CLATUX - Simulationsprogramm..... 13

2.3 Kriterien zur Untersuchung der (2-Hydroxyphenylimino)phosphoran - (1,3,2)-Benzoxazaphospholin Tautomerie..... 15

2.3.1 Ausgangssituation..... 15

2.3.1.1 Temperaturabhängigkeit des Tautomeriegleichgewichtes..... 16

2.3.1.2 Lösungsmittelabhängigkeit des Tautomeriegleichgewichtes..... 19

2.3.1.3 Substituentenabhängigkeit des Tautomeriegleichgewichtes..... 2o

2.3.2 Anforderungen an die Synthese zur Bestimmung der kinetischen Parameter geeigneter (2-Hydroxy-phenylimino)phosphorane.... 2o

2.3.2.1 Lage des Tautomeriegleichgewichtes..... 21

2.3.2.2 Wahl geeigneter Lösungsmittel..... 23

2.3.2.3 Synthese geeignet substituierter (2-Hydroxy-phenylimino)phosphorane..... 23
2.3.2.4 Wahl von Pyridin-d_5 als Lösungsmittel für alle ^{1}H DNMR Messungen..... 24
2.4 Kriterien zur Untersuchung der (1,3,2)-Benzoxazaphospholin Permutationsisomerie..... 24
2.4.1 Ausgangssituation..... 24
2.4.2 Klärung des Mechanismus der Permutationsisomerie..... 28
3.o (2-Hydroxy-phenylimino)-triphenylphosphorane und (2-Hydroxy-phenylimino)-alkyldiphenylphosphorane..... 31
3.1 Synthese..... 31
3.2 Strukturaufklärung..... 35
3.2.1 IR Untersuchungen..... 35
3.2.2 Massenspektren..... 37
3.2.3 Elektronenspinresonanz Untersuchungen..... 39
3.2.4 Kernresonanzuntersuchungen..... 43
3.2.4.1 Ergebnisse der ^{1}H NMR Untersuchungen..... 43
3.2.4.1.1 ^{1}H NMR Untersuchungen der (2-Hydroxy-phenylimino)-triphenylphosphorane..... 43
3.2.4.1.2 ^{1}H NMR Untersuchungen der (2-Hydroxy-phenylimino)-alkyldiphenylphosphorane... 45
3.2.4.2 Ergebnisse der ^{31}P NMR Untersuchungen..... 49
3.2.4.2.1 Bestimmung des Cyclisierungsgrades..... 49
3.2.4.2.2 Bestimmung der thermodynamischen Parameter..... 49
3.2.4.2.3 Diskussion der ^{31}P NMR Untersuchungen... 55
3.3 Dynamische Kernresonanzuntersuchungen..... 58
3.3.1 Kinetische Parameter der (2-Hydroxy-phenylimino)phosphoran - (1,3,2)-Benzoxazaphospholin Tautomerie..... 58
3.3.2 Kinetische Parameter der (1,3,2)-Benzoxazaphospholin Permutationsisomerie..... 68

4.o Diskussion..... 77
4.1 Berry - Pseudorotation an (1,3,2)-Benz-oxaza-alkyldiphenylphospholinen..... 77
4.2 Interpretation der experimentell bestimmten kinetischen Parameter unter Einbeziehung theoretischer Modellvorstellungen..... 86
5.o Zusammenfassung..... 1oo

B EXPERIMENTELLER TEIL

1.o Allgemeines..... 1o3
1.1 Aufnahme der Spektren..... 1o3
1.2 Durchführung der Messungen..... 1o4
1.2.1 Durchführung der ESR Messungen..... 1o4
1.2.2 Durchführung der NMR Messungen..... 1o4
2.o Darstellung der Ausgangsverbindungen..... 1o5
2.1 Carbinole..... 1o5
2.1.1 Darstellung von Di(2-methoxyphenyl)-carbinol..... 1o6
2.2 Phenole..... 1o7
2.2.1 Darstellung von 4-tert.-Butyl-2-(triphenylmethyl)phenol..... 1o7
2.2.2 Versuche zur Darstellung von 4-Benzyl-2-tert.-butylphenol..... 1o7
2.2.3 Darstellung von 2-tert.-Butyl-4-(diphenylmethyl)phenol..... 111
2.2.4 Darstellung von 2-tert.-Butyl-4-(di(2-methoxyphenyl)methyl)phenol..... 114
2.2.5 Darstellung von 2-tert.-Butyl-4-(di(4-methoxyphenyl)methyl)phenol..... 115
2.3 Nitrophenole..... 115
2.3.1 Darstellung von 4-tert.-Butyl-2-nitrophenol. 115
2.3.2 Darstellung von 3-tert.-Butyl-6-nitrophenol. 116
2.3.3 Darstellung der übrigen Nitrophenole..... 116

2.4 Aminophenole..... 117
3.o (2-Hydroxy-phenylimino)phosphorane..... 12o

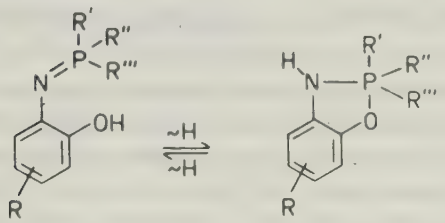
C ANHANG I..... 123
ANHANG II..... 133
ANHANG III..... 134

D LITERATURVERZEICHNIS..... 136

A THEORETISCHER TEIL

1.o Einleitung und Problemstellung

Thema der vorliegenden Untersuchungen ist das dynamische Verhalten der von H.B. Stegmann et al. [1] erstmalig dargestellten (2-Hydroxy-phenylimino)phosphorane. Die bei Umsetzung von Aminophenolen mit Dihalogen-phosphoranen in guter Ausbeute gebildeten (2-Hydroxy-phenylimino)phosphorane zeigen die von H.B. Stegmann, G. Bauer et al. [2], sowie von H.B. Stegmann, R. Haller und K. Scheffler [3] beschriebene Iminophosphoran - (1,3,2)-Benzoxazaphospholin Tautomerie. Dabei stehen das acyclische (2-Hydroxy-phenylimino)phosphoran (A) im tautomeren Gleichgewicht mit dem cyclischen (1,3,2)-Benzoxazaphospholin (B) (Abbildung 1).



A B

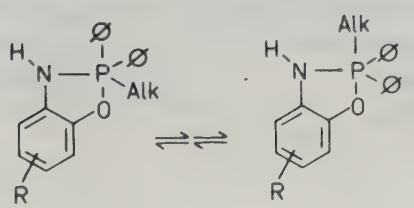
Abb. 1 : (2-Hydroxy-phenylimino)phosphoran - (1,3,2)-Benzoxazaphospholin Tautomerie

Durch umfangreiche ^{1}H und ^{31}P NMR Untersuchungen konnten die Gleichgewichtskonstanten sowie die thermodynamischen Parameter der Tautomerie ermittelt werden [3]. Als für die vorliegenden Untersuchungen wichtige Erkenntnis kann die Tatsache gewertet werden, daß die Lage des Gleichgewichtes zwischen den Tautomeren durch Variation der Temperatur, der Substituenten und des Lösungsmittels gezielt beeinflußt werden kann.

Als hervorragende Methode zur Untersuchung der Tautomerie erwies sich die ^{31}P NMR Spektroskopie. Bei Vorliegen beider tautomerer Formen sind zwei Resonanzsignale bei circa -1o ppm und circa 45 ppm bezüglich Phosphorsäure zu beobachten. Dabei ist der acyclischen Form das Signal bei tiefem Feld, dem cyclischen Tautomeren das Signal bei hohem Feld zuzuordnen. Analog ist bei ^{1}H NMR Untersuchungen eine Verdopplung einiger Resonanzsignale zu beobachten. Die Intensitätsverhältnisse entsprechen eindeutig der aus ^{31}P NMR Messungen ermittelten Lage des Tautomeriegleichgewichtes.

Außerdem tritt bei ^{31}P NMR Untersuchungen an (2-Hydroxyphenylimino)-alkyldiphenylphosphoranen der Effekt auf, daß das, dem pentakoordinierten Phosphor zugeordnete Hochfeldsignal, bei tiefen Temperaturen (unter 25o K) in zwei Signale aufspaltet. Dieses temperaturabhängige und reversible Verhalten wurde mit einer Permutationsisomerie am Phosphor gedeutet [3]. Vermutet wird, daß bei angenommener Stellung des Heterocyclus in axialer-equatorialer Stellung [4] die Alkylgruppe in equatorialer (C) oder in axialer Stellung (D) zum Phosphor stehen kann (Abbildung 2).

Nicht geklärt werden konnte die Frage, ob das Auftreten zweier verschiedener, pentavalenter Spezies und die damit verbundene Dynamik über reguläre Mechanismen, wie die Berry - Pseudorotation, oder über einen



C D

Abb. 2 : (1,3,2)-Benzoxazaphospholin Permutationsisomerie

irregulären Prozeß verläuft. Als irregulärer Prozeß wäre ein Mechanismus unter Einbeziehung der (2-Hydroxyphenylimino)phosphoran - (1,3,2)-Benzoxazaphospholin Tautomerie denkbar (Abbildung 3).

Aufgabe der vorliegenden Arbeit soll die Untersuchung beider dynamischer Effekte, sowohl der (2-Hydroxyphenylimino)phosphoran - (1,3,2)-Benzoxazaphospholin Tautomerie als auch der als solcher interpretierten (1,3,2)-Benzoxazaphospholin Permutationsisomerie sein. Die mit Hilfe von ^{1}H und ^{31}P NMR Untersuchungen und sich anschließender Linienformanalyse [5] berechneten Aktivierungsparameter sollen zur Aufklärung des Mechanismus der Permutationsisomerie herangezogen werden. Voraussetzung dafür ist die Synthese geeignet substituierter (2-Hydroxy-phenylimino)phosphorane, die den verschiedenartigen und einengenden Anforderungen der verwen-

deten Untersuchungsmethoden Rechnung tragen.

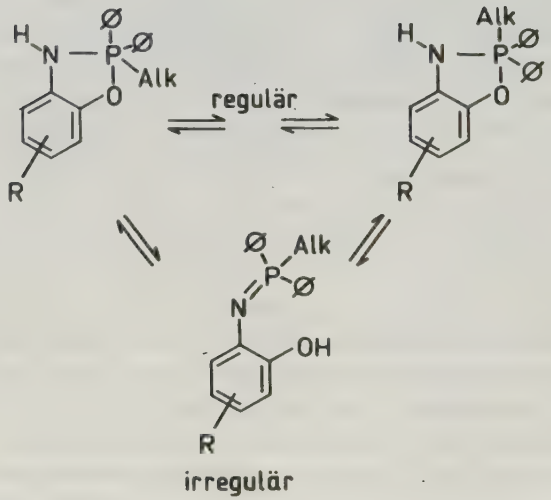


Abb. 3 : Mechanistische Varianten für die (1,3,2)-Benzoxazaphospholin Permutationsisomerie

2.o Grundlagen und Kriterien zur Bestimmung der kinetischen Parameter der (2-Hydroxy-phenyl-imino)phosphoran - (1,3,2)-Benzoxazaphospholin Tautomerie und der (1,3,2)-Benzoxazaphospholin Permutationsisomerie

2.1 Grundlagen

2.1.1 Austauschprozesse

Zwei Moleküle A und B, die in einem dynamischen Gleichgewicht zueinander stehen, mögen sich um die Energiedifferenz ΔG unterscheiden [6]. Um A in B überzuführen, benötigt man die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G_A^{\ddagger}$ (Abbildung 4). Entsprechende Aussagen sind natürlich auch für die Reaktion B $\rightarrow$ A gültig.

Wird durch Temperaturerhöhung dem Austauschsystem Energie zugeführt, so erhöhen sich die Austauschhäufigkeiten, die Geschwindigkeitskonstanten k_A und k_B von Hin- und Rückreaktion.

$$A \underset{k_B}{\overset{k_A}{\rightleftharpoons}} B$$

Dieser Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstanten k_A mit der freien Aktivierungsenthalpie $\Delta G_A^{\ddagger}$

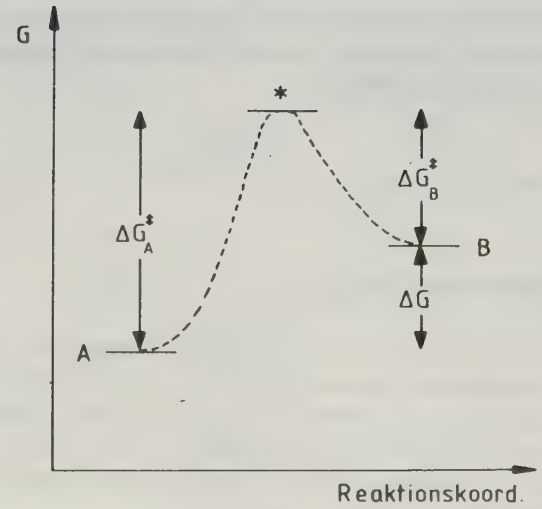


Abb. 4 : Schematische Darstellung des Reaktionsprofils für den Austausch A⇀B

wurde von Eyring [5] beschrieben :

$$k_A = \frac{k_{Boltz} T}{h} e^{-\frac{\Delta G_A^{\ddagger}}{RT}} \qquad (1)$$

(k_{Boltz} = Boltzmann Konstante, h = Plancksches Wirkungsquantum, R = allgemeine Gaskonstante, T = abs. Temperatur)

Neben der thermodynamischen Behandlung der Reaktionsgeschwindigkeiten erlauben empirische Befunde die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten (Arrhenius Beziehung). Dies gelingt unter Einbeziehung des Massenwirkungsgesetzes und der van t'Hoff Beziehung :

$$\frac{d\ln(k_A)}{dT} = \frac{E_{A/A}}{RT^2} \qquad (2)$$

Dabei wird mit $E_{A/A}$ die Aktivierungsenergie der Hinreaktion bezeichnet. Wird diese als temperaturunabhängig angenommen, dann erhält man durch Integration eine lineare Funktion :

$$\ln(k_A) = -\frac{E_{A/A}}{RT} + \ln(A_A) \qquad (3)$$

(A_A =: Frequenzfaktor)
Entlogarithmieren liefert die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten :

$$k_A = A_A e^{-\frac{E_{A/A}}{RT}} \qquad (4)$$

Es ist sofort ersichtlich, daß sich durch Auftrag von $\ln(k_A)$ gegen $1/T$ (Gleichung 3) aus der Steigung der resultierenden Geraden $E_{A/A}$ berechnen läßt. Voraussetzung dafür ist allerdings, daß von einem hinreichend großen Datenmaterial ausgegangen wird, um eine sinnvolle Korrelation beider Parameter herzustellen und somit den Fehler in $E_{A/A}$ möglichst klein zu halten [7,8].

Zur Berechnung der Aktivierungsenergie ist also die Kenntnis der Geschwindigkeitskonstanten notwendig. Diese liefert die Linienformanalyse (LSA).

Setzt man voraus, daß der Austausch A ⇀ B als ein Prozeß erster Ordnung zu beschreiben ist, so gilt :

$$k_A = 1/\tau_A \qquad (5)$$

(τ_A = Lebensdauer des Moleküls A).
Da sich das System im Gleichgewicht befindet, gilt :

$$K = \frac{[B]}{[A]} = \frac{p_B}{p_A} \qquad (6)$$

und

$$K = \frac{k_A}{k_B} \qquad (7)$$

sowie

$$p_B \tau_A = p_A \tau_B \qquad (8)$$

Der Austauschparameter τ wird definiert als :

$$\tau := p_B \tau_A = p_A \tau_B \qquad (9)$$

Die Ermittlung des Austauschparameters liefert also bei bekannter Population p_A und p_B letztendlich k_A und k_B.

Als hervorragende Möglichkeit zur Beobachtung dynamischer Effekte haben sich kernresonanzspektroskopische Methoden erwiesen. Die in Abschnitt 1.o und im Folgenden geschilderte Problematik legte die Durchführung von ^1H und ^{31}P DNMR (dynamische Kernresonanz) Untersuchungen nahe. Bei entsprechend günstigen Molekülen und langsamem Austausch sind für jedes Molekül ein oder mehrere gesonderte Resonanzsignale zu erwarten. Damit sind auch die Intensitätsverhältnisse I_A und I_B und somit die auf 1 normierten Populationen bekannt :

$$p_A = \frac{I_A}{I_A + I_B} \qquad p_B = \frac{I_B}{I_A + I_B} \qquad p_A + p_B = 1 \qquad (10)$$

Für den Fall des langsamen Austausches ist, ungeachtet der Populationen, eine lange Lebensdauer und somit

ein hoher τ Wert zu erwarten. Ist die Lebensdauer lang gegenüber der reziproken Präzessionsfrequenzdifferenz der beiden Kerne, so sind bei genügend großer chemical shift Differenz zwei scharf getrennte Resonanzsignale zu beobachten. Geht man zu höheren Temperaturen über, so wird die Austauschgeschwindigkeit erhöht, die Lebensdauer der Spezies und somit auch die τ Werte werden kleiner. Wird die Austauschgeschwindigkeit größer als die reziproke Präzessionsfrequenzdifferenz beider Kerne, so ist nach anfänglicher deutlicher Verbreiterung und Koaleszieren beider Peaks ein gemitteltes, entsprechend dem Populationsverhältnis gewichtetes Resonanzsignal zu registrieren.

Für jeden Temperaturpunkt ist also auf Grund des dynamischen Verhaltens ein anderes Kernresonanzspektrum - und damit eineindeutig korreliert ein anderer τ Wert - zu erwarten. Aus dem unterschiedlichen Linienverlauf des Kernresonanzspektrums (Linienform) kann dieser unterschiedliche Austauschparameter rechnerisch mit Hilfe einer Linienformanalyse (LSA) ermittelt werden.

2.1.2 Grundlagen - Linienformanalyse

Nach der Bloch'schen Theorie [9] ist es möglich, die Linienform eines Resonanzsignales in Abhängigkeit von der Frequenz und der transversalen Relaxationszeit T_2 zu berechnen. Die zur Linienformanalyse notwendigen, weitergehenden theoretischen Grundlagen und deren mathematische Erfassung sind umfassend in den Arbeiten von Carrington und Mc Lachlan [1o], Gutowsky und Holm [11], sowie im Besonderen bei Binsch [12] dargestellt und sollen hier nicht aufgeführt werden.

Als Ergebnis läßt sich für den vorgegebenen Fall zweier miteinander im Gleichgewicht stehenden Spezies A und B, deren Dynamik an isolierten, nicht durch Kopplungen gestörten Resonanzsignalen zu beobachten ist, die Linienform als eine Funktion experimentell vorgegebener Daten wie den Resonanzfrequenzen ν_A und ν_B der Kerne A und B, den transversalen Relaxationszeiten T_{2A} und T_{2B} und der Populationen p_A und p_B beschreiben. Als zusätzliche, experimentell nicht bestimmbare Größe geht der Austauschparameter τ ein (Gleichung 11) :

$$G = -\left[\frac{i\tau(2p_Ap_B - \tau(p_A\alpha_B + p_B\alpha_A))}{p_Ap_B + \tau^2\alpha_A\alpha_B} \right]$$

$$\alpha_A = -[2\pi i(\nu_A - \nu) + (1/T_{2A}) + (p_B/\tau)] \qquad (11)$$

$$\alpha_B = -[2\pi i(\nu_B - \nu) + (1/T_{2B}) + (p_A/\tau)]$$

Trägt man den Absorptionsteil (Imaginärteil) der Gleichung 11 gegen die Frequenz auf, so erhält man die simulierte Linienform. Bei Festhalten der experimentell bestimmten Parameter ist also unter Variation von τ eine Veränderung der Linienform zu erreichen, und somit auch eine Anpassung des berechneten an das experimentelle Spektrum. Zusammenfassend kann also festgehalten werden, daß der mit Hilfe der Linienformanalyse berechnete Austauschparameter die direkte Bestimmung der kinetischen Parameter ermöglicht.

2.2 Computersimulierte Kernresonanzspektren

2.2.1 SIMTUX - Simulationsprogramm

Die ^{1}H NMR Meßreihen einiger (2-Hydroxy-phenylimino)-phosphorane wurden einer Linienformanalyse mit einem Simulationsprogramm (SIMTUX) unterworfen, das den Besonderheiten der (2-Hydroxy-phenylimino)phosphoran-(1,3,2)-Benzoxazaphospholin Tautomerie angepaßt wurde [13]. Das ursprüngliche Programm [14-16] für Austauschprozesse, bei denen die beiden Spezies im gesamten Temperaturbereich gleich populiert vorliegen, konzipiert, hat den Vorzug, daß programmintern ein Vergleich des simulierten mit dem experimentellen erfolgt. Daran schließt sich eine automatische Optimierung über die Variation mehrerer Parameter an, so daß eine langwierige Bestimmung des Austauschparameters im "trial and error" Verfahren entfällt. Variiert werden neben dem τ Wert die Halbwertsbreiten (Gesamtbreite bei halber Höhe) und die Grundaufspaltung ($|\nu_A - \nu_B|$), wobei eine experimentell häufig nicht einfach zu bestimmende Temperaturabhängigkeit mit berücksichtigt werden soll.

Da im Fall der untersuchten Tautomerie und der Permutationsisomerie von temperaturabhängigen Gleichgewichten und somit von ungleichen Populationen ausgegangen werden muß, ist unter der Zuhilfenahme der van t'Hoff Beziehung eine Berechnung der im Bereich des schnellen Austausches nicht experimentell bestimmbaren Populationen notwendig. Um die wenig überschaubare iterative Variation mehrerer Parameter wie der Halbwertsbreite und der Grundaufspaltung weitgehend zu vermeiden, wurde der Temperaturabhängigkeit dieser beiden Größen für den Bereich des schnellen Austausches Rechnung getragen.

Zur Verkürzung des Iterationsverfahrens wurden außerdem verschiedene Näherungen für den Austauschparameter getestet [17-19]. Es zeigte sich jedoch, daß das Konvergenzverhalten der iterativen Variation dadurch nur unwesentlich verbessert werden konnte [13].

Als schwerwiegender Nachteil erwies sich jedoch, daß trotz aller der vorgegebenen Problematik gerecht werdenden Veränderungen das SIMTUX - Programm nur für den Bereich des sehr langsamen ($\tau > 1$ sec) und des sehr schnellen ($\tau < 10^{-4}$ sec) Austausches befriedigende Simulationen liefert. Im Bereich der Koaleszenz ist dagegen die Übereinstimmung des berechneten mit dem experimentellen Spektrum nur in den wenigsten Fällen befriedigend. Da zudem die Variation praktisch sämtlicher Eingabeparameter auch für dicht beieinanderliegende Temperaturwerte zu völlig unterschiedlichen Ergebnissen führte, wurde für die vorliegende Problematik auf eine weitere Verwendung des SIMTUX - Programmes verzichtet.

2.2.2 Das CLATUX - Simulationsprogramm

Aus den oben aufgeführten Gründen wurde die Linienformanalyse mit einem zwar wesentlich unkomfortableren, jedoch im Ergebnis außerordentlich befriedigenden Simulationsprogramm durchgeführt [+].

[+] An dieser Stelle sei Herrn Professor Dr. H. Kessler und Herrn Dr. G. Zimmermann, Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt a. M. für die großzügige Überlassung ihrer CLATUX Version und des ACTPAR - Programmes herzlich gedankt.

Es ist in den Grundzügen mit dem von Binsch entwickelten CLATUX - Programm identisch [5,12]. Das der vorliegenden Problematik und der EDV Anlage (Telefunken 44o) angepaßte Programm benötigt als Eingabedaten die Temperatur, die Resonanzfrequenzen, die Halbwertsbreiten und die Populationen sowie Dimensionierungsgrößen. Für den Koaleszenzbereich und den Bereich schnellen Austausches ist eine direkte Bestimmung obiger Eingabedaten nicht möglich.

So ist nur im Fall deutlicher Trennung der Resonanzsignale, also im Bereich des langsamen Austausches und einer im Verhältnis zur Halbwertsbreite großen Grundaufspaltung, eine mit dem üblichen Meßfehler behaftete Bestimmung der Populationen möglich. Für höhere Temperaturen müssen sie über die van t'Hoff Beziehung berechnet werden. Dabei liefert der logarithmische Auftrag der Gleichgewichtskonstanten K gegen 1/T mit hinreichender Genauigkeit nach Umrechnung über

$$p_A = 1/(1+K) \qquad p_B = 1 - p_A \tag{12}$$

auch für den experimentell nicht mehr auswertbaren Bereich Populationen für jeden gewünschten Temperaturwert.

Um eine eventuelle Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenzen zu berücksichtigen, werden diese gegen die Temperatur aufgetragen [2o,21]. Extrapolation liefert hier ebenfalls experimentell nicht mehr bestimmbare, nicht durch Austauschphänomene gestörte Werte.

Die Halbwertsbreiten werden für den Bereich des Austausches aus den nicht austauschgestörten Werten des Tief- und des Hochtemperaturbereiches durch Intrapolation gewonnen [20-22]. Dabei wird für den Koaleszenzbereich von der Annahme ausgegangen, daß die Halbwertsbreiten annähernd eine lineare Temperaturabhängigkeit aufweisen. Inhomogenitätsverbreiterungen im Tieftemperaturbereich gehen in die Eingabedaten mit ein.

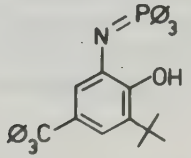
2.3 Kriterien zur Untersuchung der (2-Hydroxyphenylimino)phosphoran - (1,3,2)-Benzoxazaphospholin Tautomerie

2.3.1 Ausgangssituation

Die in früheren Publikationen [1-3,23] bei der Untersuchung von (2-Hydroxy-phenylimino)phosphoranen erzielten Ergebnisse geben zwar Auskunft über die Temperatur-, Lösungsmittel- und Substituentenabhängigkeit der Tautomerie, befassen sich jedoch nicht mit der Frage, wieviel Aktivierungsenergie aufzubringen ist, um das acyclische in das cyclische Tautomere überzuführen. Die Beantwortung dieser Frage würde unter Umständen eine große Hilfestellung bei der Klärung des Mechanismus der (1,3,2)-Benzoxazaphospholin Permutationsisomerie darstellen.

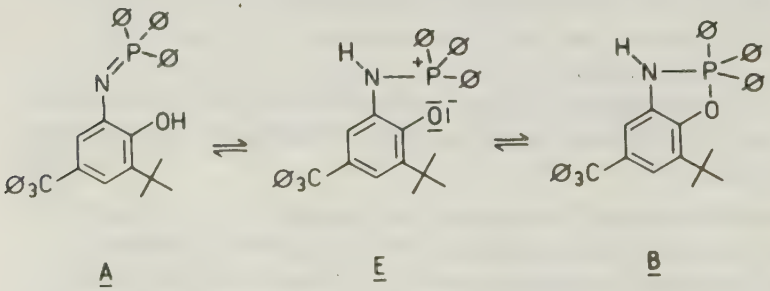
Um die folgende Diskussion der Temperatur-, Lösungsmittel- und Substituenteneinflüsse auf die Lage des Tautomeriegleichgewichtes zu konkretisieren und die daraus und aus den Anforderungen der spektroskopischen Methoden und der Linienformanalyse resultierende komplexe Problematik zu veranschaulichen, sollen die

Betrachtungen am (3-tert.-Butyl-2-hydroxy-5-(triphenyl-methyl)-phenylimino)-triphenylphosphoran erfolgen :



2.3.1.1 Temperaturabhängigkeit des Tautomerie-gleichgewichtes

Unter Wanderung des phenolischen Protons zum Stickstoff (Abbildung 5) ändert der Phosphor seine Koordination vom tetra- zum pentavalenten. Außerdem ist für



A E B

Abb. 5 : (2-Hydroxy-phenylimino)phosphoran - (1,3,2)-Benzoxazaphospholin Tautomerie

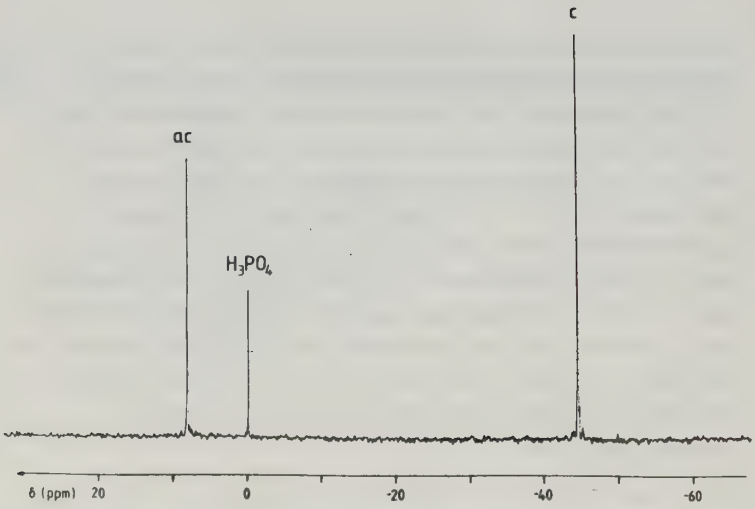
die Protonen in der Protonenresonanz eine andere chemische Verschiebung zu erwarten. Ebenso zeigen ^{31}P NMR Spektren bei vorausgesetzter günstiger Lage des Tautomeriegleichgewichtes zwei Signale - eines bei ca. -5 ppm, das dem tetravalenten Tautomeren, und eines bei ca. +45 ppm bezüglich H_3PO_4, das der pentavalenten Form zugeordnet wird (Abbildung 6a). Bei ^1H NMR Untersuchungen zeigt sich erwartungsgemäß, daß im Aliphatenbereich zwei Resonanzsignale auftreten. Diese können nur als Resonanz der tert.-Butylgruppe in unterschiedlicher Umgebung, wie dies bei den beiden Tautomeren A und B der Fall ist, interpretiert werden (Abbildung 6b).

Bei Temperaturerniedrigung ist eine kontinuierliche Vergrößerung der Signalintensität des ^{31}P NMR Hochfeldpeaks, also eine Verschiebung des Gleichgewichtes zugunsten des pentavalenten, cyclischen Tautomeren zu beobachten. Die analoge Intensitätszunahme einer der beiden ^1H NMR Hochfeldresonanzsignale gestattet eine eindeutige Zuordnung. Die quantitative Auswertung der ^{31}P NMR Temperaturmeßreihen ergibt über die

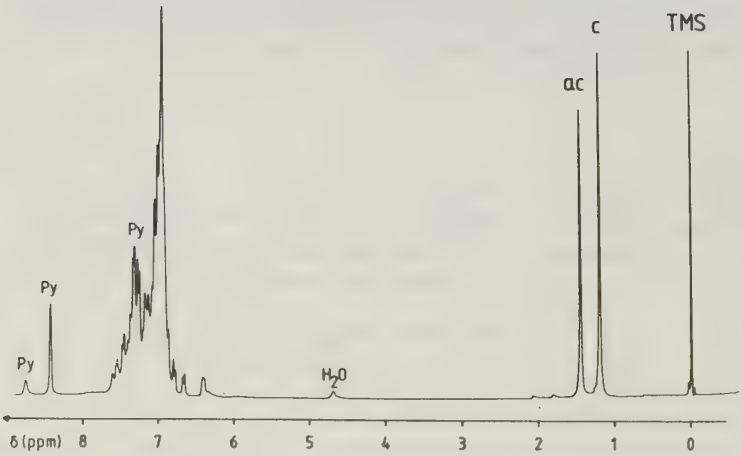
Abb. 6 : Kernresonanzspektren des (3-tert.-Butyl-2-hydroxy-5-(triphenylmethyl)-phenylimino)-triphenylphosphorans (Pyridin-d_5(Py), T = 3oo K)

a - ^{31}P NMR Spektrum (PFT, 36.44 MHz)

b - ^1H NMR Spektrum (PFT, 8o MHz)



6 a



6 b

Beziehungen

$$\Delta G = -RT \ln(K) \qquad (13)$$

$$\ln(K) = (-\Delta H/R)\frac{1}{T} + (\Delta S/R) \qquad (14)$$

in Pyridin-d_5 die folgenden thermodynamischen Daten : ΔG (3oo K) = -o.22 kcal/Mol, ΔH = -3.61 kcal/Mol und ΔS = -11.3 Cl .

Von besonderer Bedeutung ist noch, daß die unter gleichen Bedingungen bei ^1H und ^{31}P NMR Messungen ermittelten Populationen annähernd gleich groß sind (+- 5%) [3]. Diese Tatsache ermöglicht eine Bestimmung der Populationen auch über die Temperatur hinaus, bei der die beiden Resonanzsignale des ^1H NMR Spektrums zu koaleszieren beginnen. Dadurch ist im Idealfall die im Rahmen der Linienformanalyse notwendige Bestimmung der Populationen durch kombinierte Auswertung der ^1H und ^{31}P NMR Meßreihen möglich.

2.3.1.2 Lösungsmittelabhängigkeit des Tautomeriegleichgewichtes

Die Lage des Tautomeriegleichgewichtes kann, neben der Temperatur, auch durch Variation des Lösungsmittels beeinflußt werden. So ist der Cyclisierungsgrad (=:p_B) des obigen Iminophosphorans in Nitrobenzol o.o9, in Aceton o.31, in Pyridin o.55 und in Tri-n-propylamin 1.oo [3]. Es scheint so, als ob der Übergang zu basischeren Solventien den Cyclisierungsgrad erhöht.

Während die Lage des Tautomeriegleichgewichtes mit Hilfe der Temperatur gezielt beeinflußt werden kann, ist eine systematische Beeinflussung über die Variation des Lösungsmittels schwer faßbar.

2.3.1.3 Substituentenabhängigkeit des Tautomeriegleichgewichtes

Die Lage des Tautomeriegleichgewichtes ist stark substituentenabhängig. So verschieben Substituenten, die die Elektronendichte am Sauerstoff erhöhen, sowie Substituenten, die den Phosphor positivieren, das Gleichgewicht deutlich auf die Seite des cyclischen Tautomeren [2,3,13]. Der Grund wird darin gesucht, daß die Tautomerie über eine polare Zwischenstufe verläuft (Abbildung 5 E). Diese würde unter obigen Bedingungen stark begünstigt werden.

2.3.2 Anforderungen an die Synthese zur Bestimmung der kinetischen Parameter geeigneter (2-Hydroxyphenylimino)phosphorane

Wie vorhergehende Untersuchungen zeigten, stellen die angewendeten Methoden (NMR und LSA) zur Bestimmung der kinetischen Parameter hohe Anforderungen an das zu untersuchende Molekül [13].

Folgende Überlegungen schränken die Möglichkeiten der Synthese auf einige wenige (2-Hydroxy-phenylimino)-phosphorane ein.

2.3.2.1 Lage des Tautomeriegleichgewichtes

Wie in 2.3.1.1 geschildert, ist der Cyclisierungsgrad eine Funktion der Temperatur, des Lösungsmittels und der Substituenten am Molekül. Da die Berechnung der kinetischen Parameter aber nur über die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des Austauschparameters möglich ist, ist damit eine Verschiebung des Gleichgewichtes verbunden. Als Vorteil kann gewertet werden, daß sowohl aus ^{1}H als auch aus ^{31}P NMR Messungen umfassendes Erfahrungsmaterial über die Temperaturabhängigkeit des Cyclisierungsgrades vorliegt. Da im Fall des schnellen Austausches das Tautomeriegleichgewicht häufig schon stark auf die Seite des acyclischen Tautomeren verschoben ist, ist dann auch durch Phosphorresonanzmessungen die exakte Bestimmung der Populationen nicht mehr möglich.

Als günstig hat sich erwiesen, daß die Lage des Tautomeriegleichgewichtes (K) in der Mitte des bei der Linienformanalyse relevanten Temperaturintervalles bei $0.5 \leq K \leq 1$ $(-0.7 \leq \ln(K) \leq 0)$ liegt. Dies bedeutet, daß die acyclische Form leicht begünstigt sein sollte und somit bei Temperaturerniedrigung eine Verschiebung zum cyclischen Tautomeren erfolgt $(\ln(K) > 0)$. In dem für die Populationsbestimmung interessanten Bereich sollen also im Idealfall die beiden Tautomeren in annähernd gleichen Konzentrationen vorliegen. Sehr wichtig ist, daß durch geeignete Substituenten außerdem erreicht wird, daß die freie Enthalpie ΔG, das heißt die Temperaturabhängigkeit des Cyclisierungsgrades, nicht zu groß ist (Abbildung 7). In Abbildung 7 sind die Temperaturintervalle eingezeichnet, in denen eine Bestimmung der Populationen für die betrachtete Verbindung in Pyridin-d_5 möglich war (^{1}H und ^{31}P NMR).

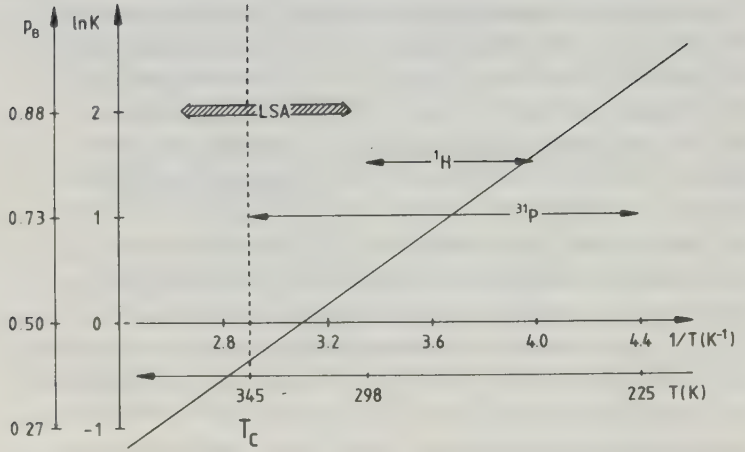


Abb. 7 : Lage des Tautomeriegleichgewichtes des (3-tert.-Butyl-2-hydroxy-5-(triphenylmethyl)-phenylimino)-triphenylphosphorans in Pyridin-d_5 (T_c = Koaleszenztemperatur der tert.-Butylsonde)

Im Fall der Phosphorresonanz prinzipiell mögliche Messungen oberhalb des angegebenen Temperaturbereiches sind aus experimentellen Gründen nur schwer durchführbar. An diesem Beispiel ist ersichtlich, daß der für die Linienformanalyse relevante Bereich nicht innerhalb obiger (Abbildung 7) Temperaturintervalle liegen muß.

2.3.2.2 Wahl geeigneter Lösungsmittel

Eine weitere Möglichkeit zur Beeinflussung der Lage der Tautomerie ist die Variation des in diesem Fall deuterierten Lösungsmittels. Abgesehen davon, daß die Lösungsmittelabsorptionen die Resonanzsignale des Austauschpaares nicht überlagern sollten, ist es wünschenswert, daß bei angenommener hinreichender Löslichkeit der gesamte Austauschprozeß, vom Bereich des langsamen bis zum schnellen Austausch in ein und demselben Lösungsmittel zu beobachten ist.

2.3.2.3 Synthese geeignet substituierter (2-Hydroxyphenylimino)phosphorane

Für die Synthese unter Berücksichtigung der obigen Überlegungen geht einschränkend die Tatsache ein, daß für die Untersuchung der Dynamik nur wenige, nicht durch benachbarte Resonanzsignale oder Kopplungen gestörte Sonden in Betracht kommen. So stellt zwar bei dem als Beispiel betrachteten Iminophosphoran die tert.-Butylgruppe eine für ^{1}H NMR Untersuchungen hervorragende Sonde dar, die sich jedoch für (2-Hydroxy-phenylimino)-alkyldiphenylphosphorane nicht eignet. Das Signal der tert.-Butylgruppe überlagert sich mit dem vom Phosphor duplizierten Resonanzsignal der phosphorseitigen Alkylgruppe.

Im Bereich des langsamen Austausches sollten sich die beiden Resonanzsignale des Austauschpaares zudem bezüglich ihrer chemischen Verschiebung deutlich unterscheiden ($\Delta\nu >$ Halbwertsbreite).

2.3.2.4 Wahl von Pyridin-d_5 als Lösungsmittel für alle ^{1}H DNMR Messungen

Betrachtet man die oben aufgeführten Argumente, so erscheint auf Grund der Fülle der Parameter die Einschränkung auf ein Lösungsmittel sinnvoll. Dies ermöglicht den direkten Vergleich der kinetischen Parameter für sämtliche untersuchten verschiedenartig substituierten (2-Hydroxy-phenylimino)phosphorane untereinander. Auf Grund früherer Untersuchungen [13] fiel die Wahl auf Pyridin-d_5. Alle untersuchten Verbindungen zeigen in Pyridin eine gute Löslichkeit und die durch das Lösungsmittel verursachten ^{1}H NMR Absorptionssignale liegen weit von den als Meßsonden benutzten Alkylsignalen entfernt (7.19, 7.55 und 8.71 ppm). Der Nachteil, daß Tieftemperaturmessungen nur bis ca. 230 K (Gefrierpunkt) möglich sind, wird durch eine deutliche Verschiebung des Tautomeriegleichgewichtes auf die Seite des cyclischen Tautomeren ausgeglichen, so daß eine Beobachtung der cyclischen Form bereits bei Raumtemperatur möglich ist. Durch den hohen Siedepunkt können die Messungen in einem Temperaturintervall von 160 K vorgenommen werden.

2.4 Kriterien zur Untersuchung der (1,3,2)-Benzoxazaphospholin Permutationsisomerie

2.4.1 Ausgangssituation

Wie schon in 1.0 geschildert, werden bei ^{31}P NMR Untersuchungen an (2-Hydroxy-phenylimino)-alkyldiphenylphosphoranen bei Temperaturerniedrigung unterhalb 250 K im Bereich des, dem cyclischen pentavalenten

(1,3,2)-Benzoxazaphospholin zugeschriebenen Resonanzsignals zwei Hochfeldpeaks aufgefunden (Abbildung 8).

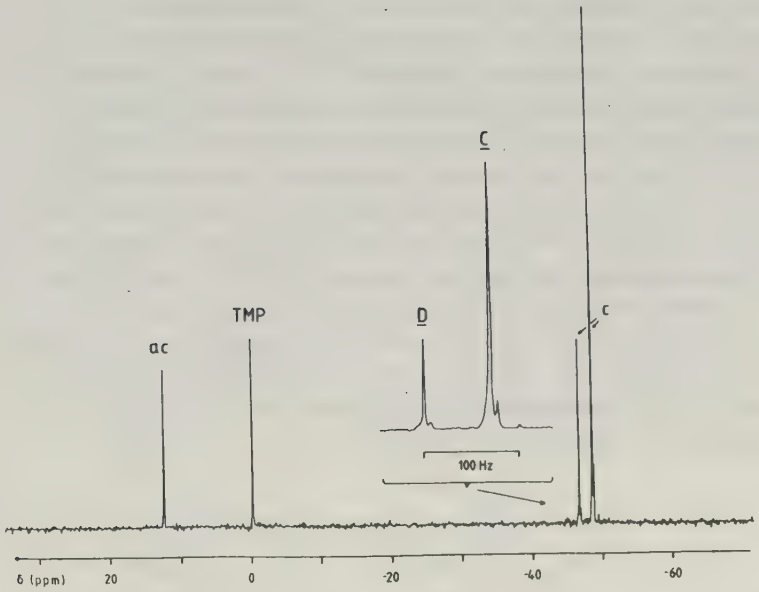
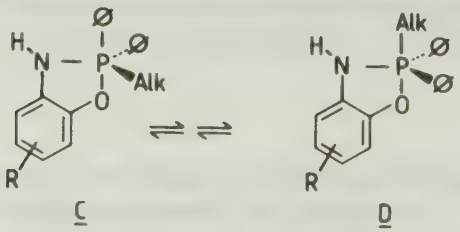


Abb. 8 : ^{31}P NMR Spektrum des (3-tert.-Butyl-2-hydroxy-5-(diphenylmethyl)-phenylimino)-diphenylpropylphosphorans (Aceton-d_6, T = 2oo K, PFT, 36.44 MHz, ac = acyclisch und c = cyclisch)

Dieser temperaturabhängige und reversible dynamische Effekt wurde als Permutationsisomerie gedeutet [3]. Davon soll im Folgenden als Arbeitshypothese ausgegangen werden.

Es ist zu erwarten, daß sich der pentakoordinierte Phosphor und die ihn umgebenden Liganden in Form einer trigonalen Bipyramide anordnen [24-27], wobei der Heterocyclus aus Ringspannungsgründen axiale-equatoriale Positionen besetzt [27]. Auf Grund höherer Elektronegativität wird der Sauerstoff die axiale, der Stickstoff die equatoriale Stellung bevorzugen [27]. Eine Erklärung der beiden ^{31}P NMR Resonanzsignale ohne Verletzung der Ringspannungsregel und des Elementeffektes kann nur in unterschiedlichen Positionen der Alkylgruppe gesucht werden (Abbildung 9). Gestützt werden kann diese Deutung dadurch, daß bei gleicher Anordnung des Heterocyclus für (1,3,2)-Benzoxaza-triphenylphospholine nur ein Signal gefunden wird.



C ⇌ D

Abb. 9 : (1,3,2)-Benzoxazaphospholin Permutationsisomerie

Bisher konnte noch keine Entscheidung getroffen werden, über welchen Mechanismus die Umorientierung der Liganden erfolgt. Generell sind dafür zwei unterschiedliche Prozesse denkbar (Abbildung 1o).

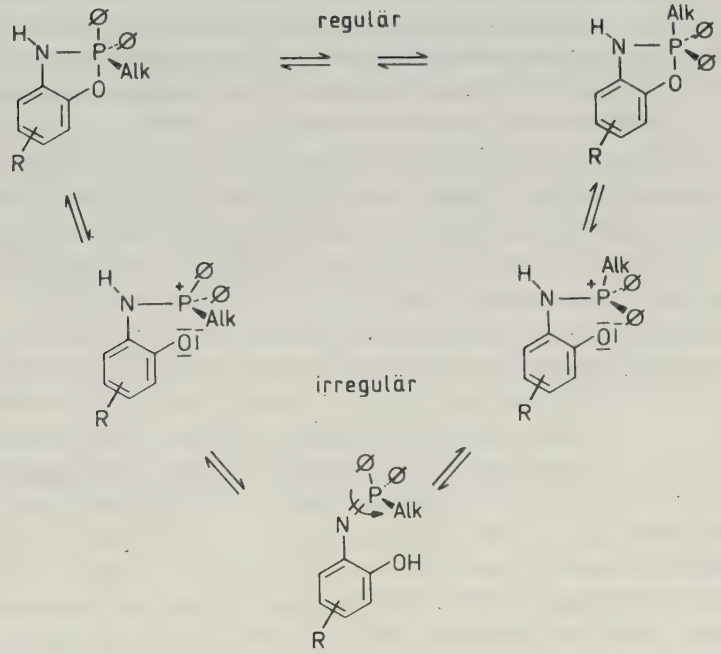


Abb. 1o : Mögliche Mechanismen für die (1,3,2)-Benzoxazaphospholin Permutationsisomerie

In einem regulären Prozeß [27] wechseln die Liganden ohne Lösen von Bindungen ihre Stellung. Dabei stehen Mechanismen wie die Berry - Pseudorotation [27,28] oder die Turnstile - Rotation [27,29] zur Diskussion.

In einem irregulären Prozeß [27] werden eine oder mehrere Bindungen gelöst. Naheliegend wäre hier das Lösen der Phosphor - Sauerstoff Bindung oder zumindest der Übergang zu polaren Zwischenstufen. Der Austauschprozeß könnte also über die (2-Hydroxy-phenylimino)phosphoran - (1,3,2)-Benzoxazaphospholin Tautomerie laufen.

Außerdem kann bei einigen Phospholinen unter günstigen Bedingungen bei Temperaturen unter 2oo K eine Aufspaltung der beiden Hochfeldpeaks zu vier Signalen beobachtet werden (Abbildung 8). Als Arbeitshypothese kann dieser Effekt durch einen Wechsel des Fünfringes von axial-equatorialer in equatoriale-axiale Position erklärt werden [3o].

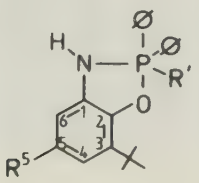
2.4.2 Klärung des Mechanismus der Permutationsisomerie

Zur Klärung des Mechanismus bietet sich die Bestimmung der kinetischen Parameter mit Hilfe von ^{31}P NMR Untersuchungen durch Linienformanalyse an. Als Besonderheit kann die Tatsache gewertet werden, daß hier, im Gegensatz zu den ^{1}H DNMR Untersuchungen der Tautomerie, die Sonde identisch mit dem Reaktionszentrum ist. Während zum Beispiel die tert.-Butylgruppe zur Beobachtung der Umorientierung der Liganden vom tetra- zum pentakoordinierten Phosphor und gleichzeitigem Ringschluß dient, also nicht unmittelbar am Austausch beteiligt ist, kann im Fall der Permutationsisomerie die Dynamik mit Hilfe der Phosphorresonanz direkt am Zentralatom, dem Phosphor, beobachtet werden. Dies

ist für die Untersuchung dynamischer Prozesse am pentavalenten, trigonal bipyramidal koordinierten und nicht koppelnden Phosphor in der Literatur nicht beschrieben und stellt somit ein Novum dar.

Voraussetzung für eine derartige Untersuchung der Permutationsisomerie ist die Synthese geeigneter (2-Hydroxy-phenylimino)-alkyldiphenylphosphorane, an denen sowohl die kinetischen Parameter der Tautomerie als auch die der Permutationsisomerie bestimmt werden können. Dadurch sind Faktoren wie der Cyclisierungsgrad und die phenolseitige Substitution weitgehend vorgegeben. Da die Untersuchung der Permutationsisomerie in Pyridin auf Grund seines relativ hohen Gefrierpunktes nicht möglich ist, wurde einheitlich für alle Messungen Aceton-d_6 verwendet.

Um die Untersuchungsergebnisse auf ein breites Datenmaterial stützen zu können, wurden neben neu synthetisierten (2-Hydroxy-phenylimino)-alkyldiphenylphosphoranen folgende in Tabelle 1 aufgeführte Iminophosphorane 1 - 8 [3] vermessen. Diese wurden von Herrn R. Haller zur Verfügung gestellt.



Tab. 1 : (2-Hydroxy-phenylimino)-alkyldiphenylphosphorane 1 - 8

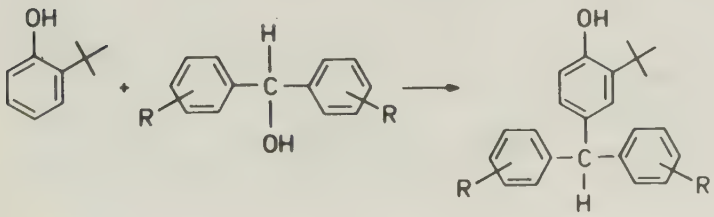
Nr.	-phosphoran	R^5	R'
1	(3,5-Di-tert.-butyl-2-hydroxy-phenylimino)-methyldiphenyl	$-C(CH_3)_3$	$-CH_3$
2	(3,5-Di-tert.-butyl-2-hydroxy-phenylimino)-ethyldiphenyl	$-C(CH_3)_3$	$-C_2H_5$
3	(3,5-Di-tert.-butyl-2-hydroxy-phenylimino)-diphenylpropyl	$-C(CH_3)_3$	$-C_3H_7$
4	(3,5-Di-tert.-butyl-2-hydroxy-phenylimino)-butyldiphenyl	$-C(CH_3)_3$	$-C_4H_9$
5	(3-tert.-Butyl-2-hydroxy-5-(triphenylmethyl)-phenylimino)-methyldiphenyl	$-C(C_6H_5)_3$	$-CH_3$
6	(3-tert.-Butyl-2-hydroxy-5-(triphenylmethyl)-phenylimino)-ethyldiphenyl	$-C(C_6H_5)_3$	$-C_2H_5$
7	(3-tert.-Butyl-2-hydroxy-5-(triphenylmethyl)-phenylimino)-diphenylpropyl	$-C(C_6H_5)_3$	$-C_3H_7$
8	(3-tert.-Butyl-2-hydroxy-5-(triphenylmethyl)-phenylimino)-butyldiphenyl	$-C(C_6H_5)_3$	$-C_4H_9$

3.0 (2-Hydroxy-phenylimino)-triphenylphosphorane und (2-Hydroxy-phenylimino)-alkyldiphenyl-phosphorane

3.1 Synthese

Unter den in 2.3 geschilderten Kriterien war die gezielte Synthese von für DNMR Untersuchungen geeigneten (2-Hydroxy-phenylimino)phosphoranen notwendig. Aus Gründen der in 2.3.1.3 beschriebenen Abhängigkeit des Tautomeriegleichgewichtes von Substitutionseinflüssen und aus spektroskopischen Gründen wurden als Meßsonden die tert.-Butyl-, die Diphenylmethyl- und die Di(methoxyphenyl)methylgruppe gewählt.

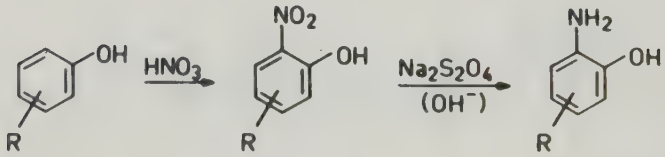
Die Synthese p-substituierter Diphenylmethylphenole erwies sich als problematisch, jedoch konnte eine zur Alkylierung von 2-tert.-Butylphenol mit sekundären Alkoholen geeignete Darstellungsmethode gefunden werden.



Die Ausbeuten liegen mit 62 bis 96% sehr hoch. Dagegen waren die Bemühungen um eine Synthese von 4-Benzyl-

2-tert.-Butyl nicht erfolgreich.

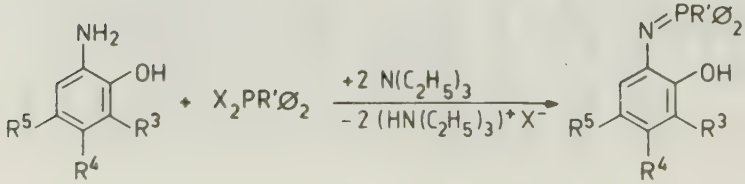
Nach Nitrierung der zugänglichen Phenole und anschliessender Reduktion



wurden die Aminophenole mit Dihalogentriphenylphosphoranen in guter Ausbeute zu (2-Hydroxy-phenylimino)-triphenylphosphoranen und mit Dihalogenalkyldiphenylphosphoranen zu (2-Hydroxy-phenylimino)-alkyldiphenylphosphoranen in Gegenwart von Triethylamin umgesetzt.

$$PR'Ø_2 + Br_2 \longrightarrow Br_2PR'Ø_2 \qquad \text{(Weg A)}$$

$$PR'Ø_2 + C_2Cl_6 \longrightarrow Cl_2PR'Ø_2 + C_2Cl_4 \qquad \text{(Weg B)}$$



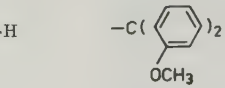
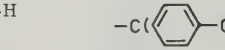
(X = Br, Cl ; R', R^3, R^4 = Alkyl ; R^5 = Alkyl, Phenyl)

Zur Anwendung kamen neben den Dibromaddukten der entsprechenden Phosphine und nachfolgender Umsetzung mit den Aminophenolen (Weg A) [31-34,1,2,13,23] die Dichloraddukte, die nach einer Vorschrift von Appel et al. [35] synthetisiert wurden und mit gutem Erfolg in situ zu Iminophosphoranen umgesetzt wurden (Weg B).

Sämtliche synthetisierten (2-Hydroxy-phenylimino)-triphenyl- und -alkyldiphenylphosphorane sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Es sei an dieser Stelle auf das Verzeichnis ausgewählter und für die Diskussion wichtiger Verbindungen hingewiesen, das sich auf dem hinteren Deckblatt dieser Arbeit befindet.

Tab. 2 : (2-Hydroxy-phenylimino)phosphorane 9 - 19

Nr.	-phosphoran	R^3	R^4	R^5	R'
9	(4-tert.-Butyl-2-hydroxy-phenyl-imino)-triphenyl	-H	$-C(CH_3)_3$	-H	$-C_6H_5$
10	(5-tert.-Butyl-2-hydroxy-phenyl-imino)-triphenyl	-H	-H	$-C(CH_3)_3$	$-C_6H_5$
11	(2-Hydroxy-5-phenyl-phenylimino)-triphenyl	-H	-H	$-C_6H_5$	$-C_6H_5$
12	(5-tert.-Butyl-2-hydroxy-3-(triphenylmethyl)-phenylimino)-triphenyl	$-C(C_6H_5)_3$	-H	$-C(CH_3)_3$	$-C_6H_5$
13	(3-tert.-Butyl-2-hydroxy-5-(diphenylmethyl)-phenylimino)-triphenyl	$-C(CH_3)_3$	-H	$-CH(C_6H_5)_2$	$-C_6H_5$
14	(3-tert.-Butyl-2-hydroxy-5-(di-(2-methoxyphenyl)methyl)-phenyl-imino)-triphenyl	$-C(CH_3)_3$	-H		$-C_6H_5$
15	(3-tert.-Butyl-2-hydroxy-5-(di-(4-methoxyphenyl)methyl)-phenyl-imino)-triphenyl	$-C(CH_3)_3$	-H		$-C_6H_5$
16	(3-tert.-Butyl-2-hydroxy-5-(diphenylmethyl)-phenylimino)-methyldiphenyl	$-C(CH_3)_3$	-H	$-CH(C_6H_5)_2$	$-CH_3$
17	(3-tert.-Butyl-2-hydroxy-5-(diphenylmethyl)-phenylimino)-ethyldiphenyl	$-C(CH_3)_3$	-H	$-CH(C_6H_5)_2$	$-C_2H_5$
18	(3-tert.-Butyl-2-hydroxy-5-(diphenylmethyl)-phenylimino)-diphenylpropyl	$-C(CH_3)_3$	-H	$-CH(C_6H_5)_2$	$-C_3H_7$
19	(3-tert.-Butyl-2-hydroxy-5-(diphenylmethyl)-phenylimino)-butyldiphenyl	$-C(CH_3)_3$	-H	$-CH(C_6H_5)_2$	$-C_4H_9$

3.2 Strukturaufklärung

3.2.1 IR Untersuchungen

Die Infrarotspektren der (2-Hydroxy-phenylimino)-phosphorane 9 - 19 zeigen gemeinsame Absorptionen, die in Tabelle 3 mit der jeweiligen Zuordnung aufgeführt sind [36]. Ein typisches IR Spektrum, das des (2-Hydroxy-phenylimino)phosphorans 15, ist in Abbildung 11 gezeigt.

Die bei 3440 cm^{-1} liegende Bande kann der O-H Valenz- und die bei 3250 cm^{-1} der N-H Valenzschwingung zugeordnet werden. Im Bereich von 3090 bis 3070 cm^{-1} und 3000 bis 2900 cm^{-1} weisen alle untersuchten (2-Hydroxy-phenylimino)phosphorane C-H Valenzschwingungen für den aromatischen bzw. den aliphatischen Teil des Moleküls auf. Die Absorption bei 1590 bis 1580 cm^{-1} und 1500 bis 1490 cm^{-1} sind dem aromatischen System zuzuweisen. Die P-$C_{Aromaten}$ Deformationsschwingung ist bei

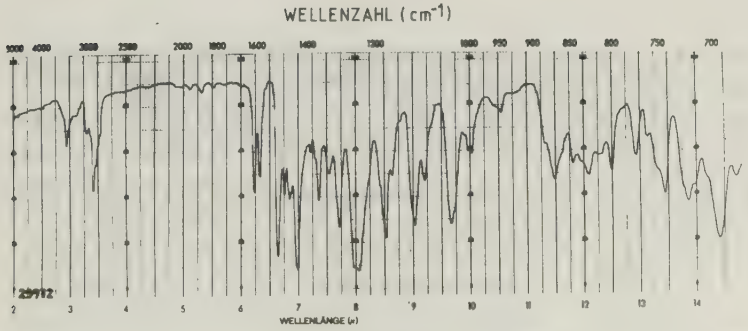


Abb. 11 : IR Spektrum von (3-tert.-Butyl-2-hydroxy-5-(di(4-methoxyphenyl)methyl)-phenylimino)-triphenylphosphoran 15 (KBr)

Tab. 3 : Infrarotabsorptionen der (2-Hydroxy-phenyl-imino)phosphorane 9 - 19 (ν = Wellenzahl (cm^{-1}), Intensitäten sw = schwach, m = mittel, s = stark, ss = sehr stark)

ν (cm^{-1})	Int.	Zuordnung
3440	sw - m	O-H Valenzschw.
3250	sw	N-H Valenzschw.
3090 - 3070	sw - m	$C_{Aro.}$-H Valenzschw.
3000 - 2900	m	$C_{Ali.}$-H Valenzschw.
1590 - 1580	s	C-C Valenzschw. im Aromat
1500 - 1490	ss	C-C Deformationsschw. im Aromat
1440 - 1430	ss	P-C Deformationsschw.
1360	s	N-C Valenzschw.
1335 - 1320	m - s	O-H Deformationsschw.
1270 - 1250	s	C-O Valenzschw.
1110	s	P-C Deformationsschw.
1030	m - s	N-P Valenzschw.
845	m	"out of plane" Schw. im Aromat und P-O Valenzschw.

1440 bis 1430 cm^{-1} zu beobachten. Der Bande bei 1360 cm^{-1} ist die C-N Valenzschwingung zuzuordnen [37]. Die Bande bei 1335 bis 1320 cm^{-1} ist als O-H Deformationsschwingung und die bei 1270 bis 1250 cm^{-1} als C-O Valenzschwingung zu interpretieren. Die P-$C_{Aromaten}$ Deformationsschwingung tritt noch einmal bei 1110 cm^{-1} auf [23]. Das Absorptionssignal der N-P Valenzschwingung ist bei 1030 cm^{-1} zu registrieren, während die Bande bei 845 cm^{-1} der "out of plane" Schwingung im aromatischen System und der P-O Valenzschwingung zuzuordnen ist.

3.2.3 Massenspektren

Die Massenspektren der (2-Hydroxy-phenylimino)phosphorane 9 - 19 zeigen vergleichbare Fragmentierungen. Das Massenspektrum von (3-tert.-Butyl-2-hydroxy-5-(diphenylmethyl)-phenylimino)-triphenylphosphoran 13 mit den in Tabelle 4 aufgeführten m/e Werten (> 5%) zeigt einen ausgeprägten Molekülpeak (Abbildung 12).

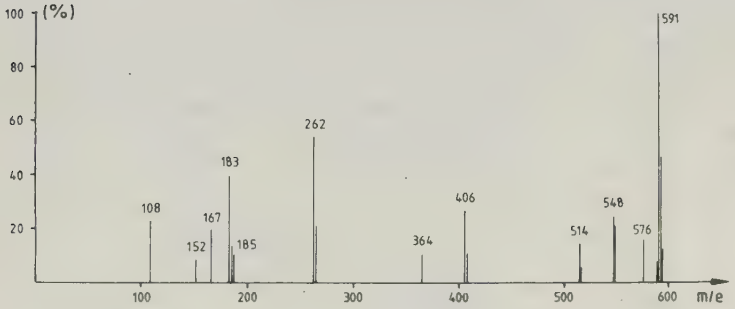
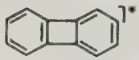
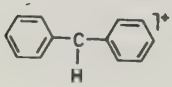
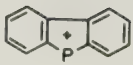


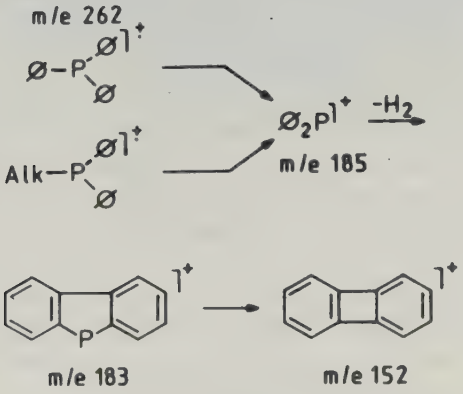
Abb. 12 : Massenspektrum des (3-tert.-Butyl-2-hydroxy-5-(diphenylmethyl)-phenylimino)-triphenylphosphorans 13 (Molekülpeak = 100%)

Das Intensitätsverhältnis des Isotopenpeaks des Molekülions bestätigt die Bruttozusammensetzung der Verbindung 13. Auffallend ist, daß neben dem schon früher beschriebenen Abbau des Triphenylphosphinteiles [23] über die Molekülfragmentionen der Masse m/e 262, 185, 183 und 152 ebenso die Fragmentierung der Alkyldiphenylphosphin-

Tab. 4 : Fragmentierung und Zuordnung der m/e Werte des (3-tert.-Butyl-2-hydroxy-5-(diphenylmethyl)-phenylimino)-triphenylphosphorans 13

m/e	relative Intensität	Zuordnung
1o8	19.6	$P - C_6H_5]^{1+}$
152	7.o	
167	17.1	
183	34.2	
185	7.6	$P(C_6H_5)_2]^{1+}$
262	46.8	$P(C_6H_5)_3]^{1+}$
4o8	23.4	$M - 183]^{1+}$
514	12.7	$M - C_6H_5]^{1+}$
576	31.4	$M - CH_3]^{1+}$
59o	6.3	$M - 1]^{1+}$
591	1oo.o	$M]^{1+}$
592	47.o	$M + 1]^{1+}$

komponente (Verbindungen 16 - 19) beobachtet werden kann.



Wie zu erwarten, zeigen ausschließlich 13 und 16 - 19 das Fragmention der Masse m/e 167, das der Diphenylmethylgruppe zuzuordnen ist.

3.2.3 Elektronenspinresonanz Untersuchungen

Die durch Oxidation der phenolischen O-H Bindung aus den (2-Hydroxy-phenylimino)phosphoranen 9 - 19 dargestellten Aroxyle 9a - 19a ergeben bei Elektronenspinresonanz Untersuchungen komplizierte Aufspaltungsmuster. Diese Hyperfeinstruktur resultiert aus den Kopplungen des Elektrons mit dem ^{31}P Kern (I = 1/2), den Pro-

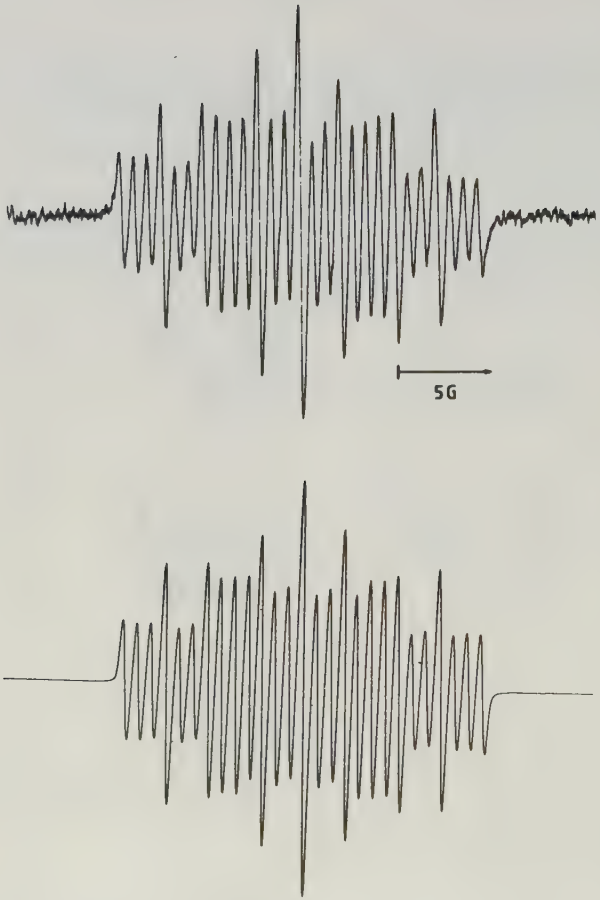


Abb. 13 : ESR Spektren des (3-tert.-Butyl-(di(2-methoxy-phenyl)methyl)-2-oxyl-phenylimino)-triphenyl-phosphorans 14a in Benzol

a - experimentelles Spektrum

b - simuliertes Spektrum

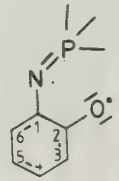
tonen (I = 1/2) und dem ^{14}N Kern (I = 1). Die aus den ESR Spektren ermittelten Kopplungen, die g-Faktoren und die Linienbreiten sind in Tabelle 5 aufgelistet.

Die ESR Spektren der Aroxyle 9a, 11a und sämtlicher (2-Oxyl-phenylimino)-alkyldiphenylphosphorane 16a - 19a konnten nicht interpretiert werden. Bei der Oxidation des Iminophosphorans 9 ist kurzzeitig ein nicht identifizierbares paramagnetisches Folgeprodukt zu beobachten. Die Iminophosphorane 16 - 19 liefern bei der Oxidation sehr komplexe, auf Grund der zahlreichen zusätzlichen Protonen des P - Alkylsubstituenten nicht auflösbare ESR Spektren. Geht man von den Kopplungen der Aroxyle 13a - 15a aus, so läßt sich zumindest für das (3-tert.-Butyl-5-(diphenylmethyl)-2-oxyl-phenylimino)-methyl-diphenylphosphoran 16a der phosphorseitigen Methylgruppe eine Kopplung von ca. o,25 G zuordnen. Dieser Wert kann bei Simulationsversuchen bestätigt werden.

Im Fall des Iminophosphorans 14 konnte mit Hilfe des ESR Spektrums die angenommene Struktur gesichert werden. Das ^1H NMR Spektrum in Pyridin-d_5 zeigt für das Proton der Diphenylmethylgruppe im Gegensatz zu den Iminophosphoranen 13, 15 - 19 kein eindeutiges Resonanzsignal. Jedoch findet man im ESR Spektrum des Aroxyls 14a eine große Kopplung von 5.13 G, die in Analogie zu den ESR Spektren der Aroxyle 13a und 15a nur diesem Proton zugeordnet werden kann. Das mit den angegebenen Kopplungen (Tabelle 5) simulierte Spektrum zeigt gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum (Abbildung 13). In Verbindung mit den massenspektrometrischen Untersuchungen (m/e 651 Molekülpeak und m/e 167 Diphenylmethylfragment) ist die Struktur eindeutig abgesichert; das Signal des Protons der Diphenylmethylgruppe scheint in den ^1H NMR Spektren tieffeldverschoben im aromatischen Bereich zu liegen. Da dieser Effekt für das

Tab. 5 : Kopplungen (G), g-Faktoren und Linienbreiten (G) der (2-Oxyl-phenylimino)phosphorane 1oa, 12a-15a

Nr.	Lsm.	a_3	a_4	a_5	a_6	a_N	a_P	g	Δ H
1oa	Benzol	3.8o	2.18	o.31	o.6o	2.2o	7.6o	2.oo42o	o.2
12a	Toluol	---	2.2o	o.25	2.14	2.14	7.5o	2.oo4o7	o.2
13a	Toluol	---	1.42	4.67	o.68	2.27	7.5o	2.oo411	o.4
14a	Benzol	---	1.48	5.13	o.74	2.24	7.27	2.oo4o8	o.3
15a	Benzol	---	1.43	5.48	o.7o	2.2o	7.o3	2.oo4o7	o.4



entsprechende Proton des (3-tert.-Butyl-2-hydroxy-5-(di(4-methoxyphenyl)methyl)-phenylimino)-triphenylphosphorans 15 nicht zu beobachten ist, muß angenommen werden, daß das Proton eine starke sterische Wechselwirkung mit der benachbarten Methoxygruppe eingeht (van-der-Waals Effekt) [5]. Durch die Verzerrung der Elektronenhülle um das Diphenylmethylproton erfolgt eine Verschiebung der Resonanzfrequenz nach tiefem Feld.

3.2.4 Kernresonanzuntersuchungen

3.2.4.1 Ergebnisse der ^{1}H NMR Untersuchungen

3.2.4.1.1 ^{1}H NMR Untersuchungen der (2-Hydroxy-phenylimino)-triphenylphosphorane

Ein Kriterium zur Untersuchung der (2-Hydroxy-phenylimino)phosphoran - (1,3,2)-Benzoxazaphospholin Tautomerie war, daß das Molekül mindestens einen Substituenten trägt, der sich als Sonde für die Protonenresonanzuntersuchungen eignet. Dies wird durch die tert.-Butyl-, die Diphenylmethyl und die Di(methoxyphenyl)methylgruppe erfüllt.

Exemplarisch für die Iminophosphorane 9-15 soll hier mit der Verbindung 15 eine der interessantesten der untersuchten Verbindungen herausgegriffen werden. Das Molekül zeichnet sich unter anderem dadurch aus, daß es mit drei für die Protonenresonanz geeigneten Sonden substituiert ist. Das ^{1}H NMR Spektrum in Pyridin-d_5 (Abbildung 14) zeigt eine Fülle von Signalen, was unter Berücksichtigung der Tautomerie zu erwarten ist. Offensichtlich stellt das Spektrum eine Überlagerung der

Resonanzsignale beider tautomerer Formen dar. Die Resonanzsignale zwischen 1 und 2 ppm sind der tert.-Butylgruppe zuzuordnen (1.28 ppm, 1.58 ppm, $\Delta\nu$ = 24 Hz). Das Duplett bei ca. 3.6 ppm entspricht dem Resonanzsignal der Methoxygruppen (3.63 ppm, 3.68 ppm, $\Delta\nu$ = 3.9 Hz), den beiden Signalen zwischen 5 und 6 ppm dem Methylproton des Di(4-methoxyphenyl)-methylsubstituenten (5.46 ppm, 5.66 ppm, $\Delta\nu$ = 15.8 Hz). Im Bereich der aromatischen Protonen (5.5 - 7.3 ppm) sind neben den durch das Lösungsmittel verursachten, nicht auflösbare und stark verbreiterte Absorptionssignale zu beobachten. Temperaturabhängige ^{1}H NMR

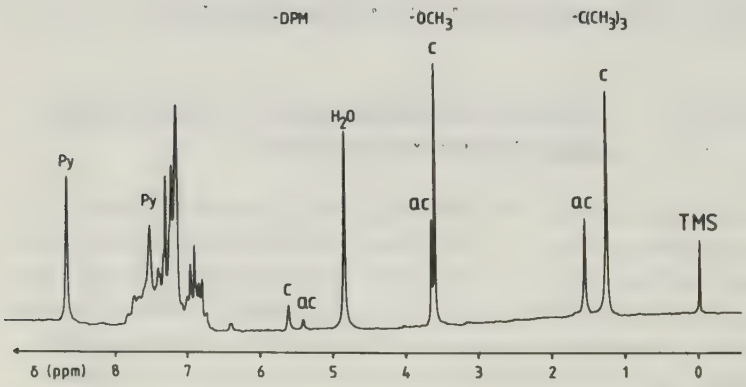


Abb. 14 : ^{1}H NMR Spektrum von (3-tert.-Butyl-2-hydroxy-5-(di(4-methoxyphenyl)methyl)-phenylimino)-triphenylphosphoran 15 (Pyridin-d_5(Py), T = 3oo K, PFT, 8o MHz, ac = acyclisch und c = cyclisch)

Messungen zeigen bei Temperaturerniedrigung ein Anwachsen der mit c bezeichneten Peaks. Diese müssen dem cyclischen Tautomeren zugeordnet werden (siehe 2.3.1.1). Eine solche Interpretation kann im Aromatenbereich nicht vorgenommen werden.

Ein dem Protonenresonanzspektrum von 15 ähnliches Spektrum ist für die Verbindung 14 zu erwarten. Jedoch scheint hier, wie schon in 3.2.3 diskutiert, die Absorption des Methylprotons der Di(2-methoxyphenyl)methylgruppe stark in den aromatischen Bereich verschoben vorzuliegen.

3.2.4.1.2 ^{1}H NMR Untersuchungen der (2-Hydroxyphenylimino)-alkyldiphenylphosphorane

Zeigen die oben besprochenen Protonenresonanzspektren der (2-Hydroxy-phenylimino)-triphenylphosphorane im Hochfeld die isolierten Resonanzsignale der phenolseitigen Substituenten, so sind bei den Alkyldiphenylphosphoranen 16 - 19 im Bereich der Alkylprotonen mehrere Resonanzsignale zu erwarten. Als Beispiel sei das ^{1}H NMR Spektrum der Verbindung 19 angeführt (Abbildung 15). Im Bereich zwischen o und 4 ppm sind mehrere stark verbreiterte Signale zu beobachten. Deutlich tritt dabei das Signal der tert.-Butylgruppe des acyclischen und des cyclischen Tautomeren hervor. Die Zuordnung erfolgte durch ^{1}H und ^{31}P NMR Messungen. Unter den restlichen stark verbreiterten Resonanzsignalen liegen die Multipletts der P-Butylgruppe. Durch ^{1}H-^{31}P Kopplung erfolgt zumindest teilweise eine Duplizierung der Signale. Außerdem ist, verursacht durch die Tautomerie, eine zusätzliche Verdopplung

der Peaks zu erwarten, wobei die Lage des Gleichgewichtes die Signalintensitäten bestimmt. Eine Auflösung der Multipletts ist bei den zu erwartenden Kopplungen bzw. chemischen Verschiebungen zwischen den Signalen der acyclischen und der cyclischen Form nicht zu erwarten, was sich im Experiment bestätigt (Abbildung 15).

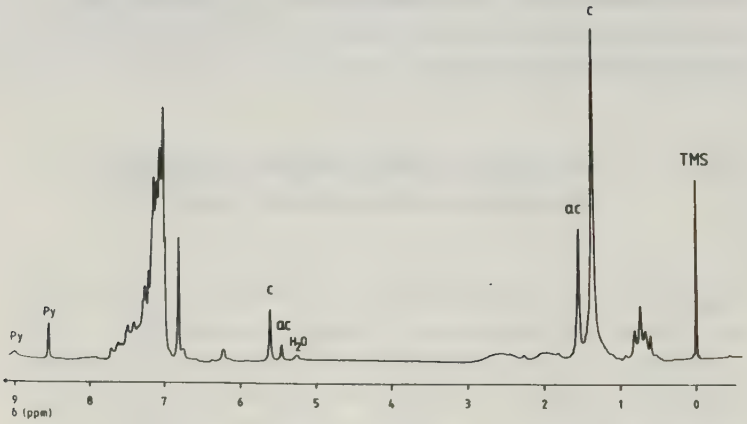


Abb. 15 : ^{1}H NMR Spektrum von (3-tert.-Butyl-2-hydroxy-5-(diphenylmethyl)-phenylimino)-butyldiphenylphosphoran 19 (Pyridin-d_5, T = 27o K, PFT, 9o MHz, ac = acyclisch und c = cyclisch)

Zur Bestimmung der ^{1}H-^{31}P Kopplungen gibt es zwei Möglichkeiten. Die erste ist, durch Temperaturvariation das Tautomeriegleichgewicht weitgehend auf die Seite eines Tautomeren zu verschieben. Dadurch ist eine

starke Vereinfachung des Spektrums zu erwarten. Auf Grund der in 2.3.2.1 aufgestellten Kriterien und bekannten Substitutionseinflüssen auf den Cyclisierungsgrad [3,13] und die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtes wurde jedoch die Synthese der hier besprochenen Verbindungen so angelegt, daß das Gleichgewicht möglichst wenig temperaturabhängig ist und außerdem im Bereich des langsamen Austausches die Spezies annähernd gleich populiert sein sollten. Damit ist also eine Verschiebung des Gleichgewichtes derart, daß nur eine tautomere Form vorliegt nicht möglich. Als zweite Möglichkeit bietet sich an, die Systeme im Bereich sehr schnellen Austausches zu betrachten. Dadurch, daß nur noch die gewichteten Mittelwerte der Resonanzsignale der acyclischen und der cyclischen Form registriert werden, reduziert sich die Anzahl der Signale auf die Hälfte und eine Auflösung der Multipletts ist zu erwarten. Eine eventuelle Temperaturabhängigkeit der Kopplung ist dabei nicht abzuschätzen. Letzteres gelingt zwar weder beim betrachteten, noch bei dem (2-Hydroxy-phenylimino)-diphenylpropylphosphoran 18, jedoch beim (2-Hydroxy-phenylimino)-ethyldiphenylphosphoran 17 (Abbildung 16). Der endständigen $-C_{\beta}H_3$ Gruppe kann das Multiplett zwischen o.79 und 1.17 ppm zugeordnet werden. Das zu erwartende Triplett ($|J_{H_{\beta}H_{\alpha}}| = 7.5$ Hz) wird durch die Kopplung mit dem Phosphor dupliziert ($|J_{H_{\beta}{}^{31}P}| = 19$ Hz). Zwei ineinandergeschobene Quartetts zwischen 1.99 und 2.36 ppm entstehen durch Aufspaltung der $-C_{\alpha}H_2$ Protonen in ein Quartett und zusätzlicher ^1H-^{31}P Kopplung mit dem Intensitätsverhältnis 1:3:1:3:3:1:3:1 . Die Kopplungen betragen $|J_{H_{\alpha}H_{\beta}}| = 7.5$ Hz und $|J_{H_{\alpha}{}^{31}P}| = 1o.5$ Hz. Das (2-Hydroxy-phenylimino)-methyldiphenylphosphoran 16 zeigt eine Protonen-Phosphor

Kopplung von $|J_{H_\alpha\ ^{31}P}| = 7.6$ Hz.

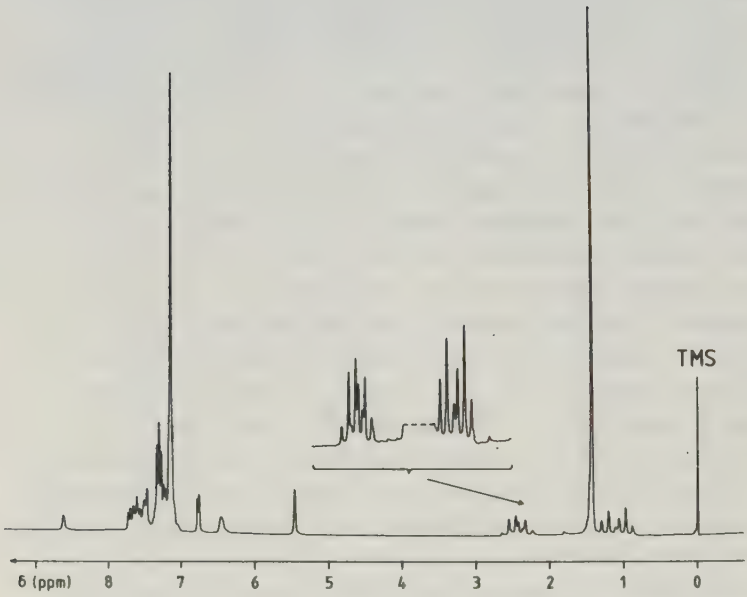


Abb. 16 : ^{1}H NMR Spektrum von (3-tert.-Butyl-2-hydroxy-5-(diphenylmethyl)-phenylimino)-ethyldiphenyl-phosphoran 17 (Pyridin-d_5(Py), T = 37o K, PFT, 8o MHz)

3.2.4.2 Ergebnisse der ^{31}P NMR Untersuchungen

3.2.4.2.1 Bestimmung des Cyclisierungsgrades

Übereinstimmend mit früheren Untersuchungen [2,3,13,23] können bei Phosphorresonanzuntersuchungen prinzipiell zwei dem acyclischen und dem cyclischen Tautomeren zugeordnete Peaks bei δ_A = -3 bis -16 ppm und δ_B = 4o bis 5o ppm bezüglich H_3PO_4 beobachtet werden. Die ^{31}P NMR Messungen wurden in Pyridin durchgeführt, der Cyclisierungsgrad p_B berechnet sich wie in 2.1.1 angegeben. Zu Vergleichszwecken wurden zusätzlich die Cyclisierungsgrade und die thermodynamischen Parameter der Iminophosphorane (2-Hydroxy-4-methyl-phenylimino)-triphenylphosphoran 2o [13], (2-Hydroxy-5-methyl-phenylimino)-triphenylphosphoran 21 [13], (2-Hydroxy-3-methyl-5-(triphenylmethyl)-phenylimino)-triphenylphosphoran 22 [13] und (3-tert.-Butyl-2-hydroxy-5-(triphenylmethyl)-phenylimino)-triphenylphosphoran 23 [34] in die Tabellen 6 und 7 aufgenommen.

3.2.4.2.2 Bestimmung der thermodynamischen Parameter

Wie in 2.3.1.1 beschrieben zeigt die (2-Hydroxy-phenylimino)phosphoran - (1,3,2)-Benzoxazaphospholin Tautomerie eine deutliche Temperaturabhängigkeit. Temperaturerniedrigung begünstigt die cyclische pentakoordinierte Form. Dies äußert sich bei temperaturabhängigen ^{31}P NMR Untersuchungen in der Zunahme des Hochfeldsignales und somit in einer Änderung der Gleichgewichtskonstanten $K = p_B/p_A$. Aus dem logarithmischen Auftrag von

Tab. 6 : ^{31}P NMR Daten und Cyclisierungsgrade p_B der (2-Hydroxy-phenylimino)phosphorane 9 - 23 (Pyridin, T = 3oo K, chemische Verschiebung δ bezüglich o.1 m H_3PO_4)

Nr.	δ_A (ppm)	δ_B (ppm)	p_B	Lit.
9	-7.15	---	o.oo	
1o	-7.62	---	o.oo	
11	-9.9o	4o.45	o.38	
12	-7.91	45.36	> o.85	
13	-7.5o	47.35	o.76	
14	-8.84	46.41	o.77	
15	-9.25	45.84	o.72	
16	---	49.89	1.oo	
17	-15.66	44.44	o.66	
18	-13.2o	5o.o1	o.62	
19	-13.84	45.81	o.64	
2o	-3.33	48.1o	o.24	13
21	-3.o9	48.11	o.28	13
22	-4.54	---	o.oo	13
23	-8.63	45.4o	o.62	

K gegen die reziproke Temperatur lassen sich über die van t'Hoff Beziehung (Gleichung 13 und 14) mit Hilfe einer Regressionsanalyse [7] die thermodynamischen Parameter ΔH und ΔS berechnen. Diese wurden zusammen mit den temperaturabhängigen freien Enthalpien ΔG in Tabelle 7 aufgenommen. Um eine Vergleichbarkeit der Größen zu erlauben, wurden für die Temperaturen 3oo, 273 und 233 K einheitlich p_B, K, ln(K) und somit ΔG durch Intra- bzw. Extrapolation der Regressionsgeraden gewonnen. Der derart berechnete Cyclisierungsgrad bei 3oo K weicht teilweise von dem bei Raumtemperatur

Tab. 7 : Thermodynamische Daten ((2-Hydroxy-phenylimino)phosphoran - (1,3,2)-Benzoxazaphospholin Tautomerie) von 9-10,13-15,17-21 und 23 (aus den Regressionsgeraden intra- und extrapolierte und auf einheitliche und vergleichbare Temperaturen umgerechnete Werte, ^{31}P DNMR, Pyridin)

Nr.	T(K)	p_B	K	ln(K)	Δ G(kcal/Mol)	Δ S(Cl)	Δ H(kcal/Mol)	Lit.
9	300	0.21	0.266	-1.324	+0.79	-15.5	-3.84	
	273	0.34	0.504	-0.686	+0.37			
	233	0.53	1.132	+0.533	-0.25			
10	300	0.24	0.312	-1.164	+0.69	-12.5	-3.06	
	273	0.34	0.519	-0.655	+0.35			
	233	0.58	1.370	+0.315	-0.15			
13	300	0.70	2.320	+0.841	-0.50	-9.6	-3.51	
	273	0.81	4.151	+1.423	-0.77			
	233	0.93	12.604	+2.534	-1.37			
14	300	0.75	2.924	+1.073	-0.64	-13.2	-4.60	
	273	0.86	6.290	+1.839	-0.99			
	233	0.96	26.905	+3.292	-1.52			
15	300	0.72	2.566	+0.942	-0.56	-13.6	-4.65	
	273	0.85	5.562	+1.716	-0.93			
	233	0.96	24.318	+3.191	-1.47			
17	300	0.67	2.071	+0.728	-0.43	-14.5	-4.79	
	273	0.82	4.599	+1.526	-0.83			
	233	0.95	21.077	+3.048	-1.41			

Tab. 7 : Thermodynamische Daten Fortsetzung

Nr.	T(K)	p_B	K	ln(K)	Δ G(kcal/Mol)	Δ S(Cl)	Δ H(kcal/Mol)	Lit.
18	300	0.62	1.661	+0.508	-0.30	-11.7	-3.80	
	273	0.76	3.120	+1.138	-0.62			
	233	0.91	10.380	+2.340	-1.08			
19	300	0.61	1.589	+0.463	-0.28	-10.8	-3.52	
	273	0.74	2.854	+1.049	-0.57			
	233	0.90	8.722	+2.166	-1.00			
20	300	0.23	0.300	-1.203	+0.72	-16.9	-4.34	13
	273	0.38	0.618	-0.482	+0.27			
	233	0.71	2.445	+0.894	-0.41			
21	300	0.25	0.330	-1.108	+0.67	-17.6	-4.61	13
	273	0.42	0.710	-0.342	+0.19			
	233	0.75	3.059	+1.118	-0.51			
23	300	0.59	1.453	+0.376	-0.22	-11.2	-3.59	
	273	0.73	2.643	+0.972	-0.53			
	233	0.89	8.271	+2.113	-0.98			

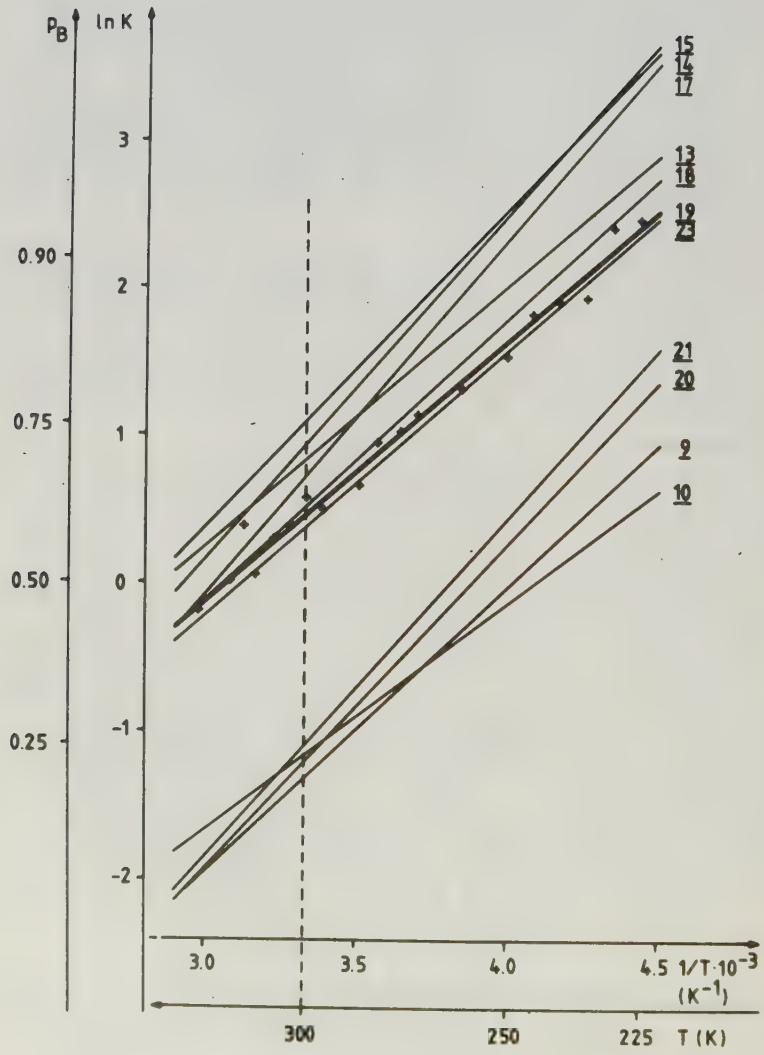
bestimmten und in Tabelle 6 angeführten geringfügig ab. Abbildung 17 zeigt den Verlauf der van t'Hoff Geraden der Iminophosphorane 9,1o,13-15,17-19,2o,21,23 .

Auf Grund schlechter Löslichkeit von 11 war eine Untersuchung nur eingeschränkt möglich. Bei Auswertung von fünf Meßpunkten können für die Enthalpie ΔH ein Näherungswert von -5.8 kcal/Mol und für die Entropie ΔS ungefähr -22 Cl angegeben werden.

Da die Verbindungen 12 und 16 schon bei Raumtemperatur praktisch cyclisch vorliegen und außerdem im Fall von 12 der Tieffeldpeak bei höheren Temperaturen nur stark verbreitert und gering populiert beobachtet werden kann, mußte auf weitere Phosphorresonanzuntersuchungen der Verbindungen 12 und 16 verzichtet werden.

Bei den Iminophosphoranen 16 - 19 tritt unterhalb von 25o K auch in Pyridin der in 2.4.1 beschriebene zusätzliche Hochfeldpeak auf. Der Prozeß ist ebenso wie in Aceton temperaturabhängig und reversibel. Es ergibt sich bei höheren Temperaturen unter Auswertung des einen Hochfeld- und des einen Tieffeldsignals beim Auftrag von ln(K) gegen 1/T ein linearer Zusammenhang. Dabei liegen die bei tiefen Temperaturen aus der Summe der beiden Hochfeldpeaks und dem einen Tieffeldsignal gewonnenen Meßpunkte auf der linearen Fortsetzung obiger Gerade. Daraus ergibt sich, daß zwar das Auftreten eines zusätzlichen Peaks einer neuen pentakoordinierten Spezies zuzuordnen ist, diese jedoch im Austausch mit dem acyclischen Tautomeren steht.

Abb. 17 : Temperaturabhängigkeit des Tautomeriegleichgewichtes für die Verbindungen 9,1o,13-15, 17-18,19(+),2o-21,23 (^{31}P DNMR, Pyridin)


P_B
ln K
0.90
0.75
0.50
0.25
3
2
1
0
-1
-2
15
14
17
13
16
19
23
21
20
9
10
3.0
3.5
4.0
4.5
1/T·10^{-3} (K^{-1})
300
250
225
T (K)

3.2.4.2.3. Diskussion der ^{31}P NMR Untersuchungen

Das Tautomeriegleichgewicht zeigt, wie schon in 2.3.1 geschildert, in seiner Abhängigkeit von der Temperatur, dem Lösungsmittel und den Substituenten ein außerordentlich komplexes Verhalten. Die Einschränkung auf Pyridin sowie eine beschränkte Anzahl von Substituenten vereinfacht einerseits die Interpretation und erlaubt andererseits einen Vergleich der Iminophosphorane 9-23.

Als einzige der Verbindungen besitzt das Iminophosphoran 11 keine für die Protonenresonanz geeignete Sonde. Eine ursprünglich vorgesehene Monotert.- Butylierung des 4-Hydroxybiphenyls in o-Position zur Hydroxylgruppe scheiterte an präparativen Schwierigkeiten. Um jedoch Kenntnisse über den Einfluß eines aromatischen Substituenten auf die Lage des Tautomeriegleichgewichtes zu gewinnen, wurde 11 synthetisiert.

Zunächst seien die (2-Hydroxy-phenylimino)-triphenylphosphorane 9-15, 2o-23 betrachtet. Bei diesen Verbindungen bestätigt sich die früher aufgestellte Hypothese, daß erhöhte Elektronendichte am Sauerstoff die Cyclisierung begünstigt [3]. Dies ist ersichtlich an der Reihe (3,5-Ditert.-butyl-2-hydroxy-phenylimino)-triphenylphosphoran (1.o, -3.51, -9.8)$^{+\ ++}$ [3], 23 (o.59, -3.59, -11.2) und 11 (o.24, -5.8, -22).

$^{+}$ Bezeichnung : Verbindung (P_B bei 3oo K, ΔH (kcal/Mol), ΔS (Cl)), nicht relevante Werte sind weggelassen

$^{++}$ Werte in Aceton-d_6

Der abnehmende +I-Effekt des Substituenten in 5-Stellung (tert.-Butyl, Triphenylmethyl, Phenyl) verursacht eine abnehmende Negativierung am Sauerstoff und somit eine geringere Cyclisierung.

Zusätzlich zu den elektronischen müssen jedoch noch sterische Effekte in die Betrachtung mit einbezogen werden. In der Reihe 22 (o.o, ,), 23 (o.59, -3.59, -11.2) und 12 (> o.85, ,) wird deutlich, daß zunehmende sterische Beanspruchung durch den Liganden in 3-Stellung das Gleichgewicht zur cyclischen Seite hin verschiebt. Würde man nur die elektronischen Effekte in die Überlegungen einbeziehen, so wäre mit zunehmender Cyclisierung die Reihe 23 ~ 12, 22 zu erwarten.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß raumfüllende Substituenten in o-Position zur Hydroxylgruppe in weit größerem Maße den Cyclisierungsgrad erhöhen, als dies bisher von elektronischen Substituenten vermutet wurde. Eine Erklärung dafür wäre, daß aus starker sterischer Beanspruchung ein Hindrehen des Protons zur Iminophosphorangruppierung resultiert und somit eine Verschiebung des Protons begünstigt wird.

Anschließend seien die (2-Hydroxy-phenylimino)-alkyldiphenylphosphorane 16 - 19 betrachtet, die sich nur durch unterschiedliche Alkylsubstituenten am Phosphor unterscheiden. Auch bei diesen Verbindungen scheinen sterische Effekte den Cyclisierungsgrad zu beeinflussen [3]. So liegt 16 (1.o, ,) mit der räumlich wenig anspruchsvollen Methylgruppe nur cyclisch vor, während größere Substituenten die Cyclisierung erschweren (17 (o.67, -4.79, -14.5), 18 (o.62, -3.8o, -11.7) und 19 (o.61, -3.52, -1o.8)). Dies drückt sich auch in den Entropiewerten aus. Bezüglich der Tautomerie von der acyclischen zur cyclischen Form ist für alle Verbindungen $\Delta S < o$.

Damit stellt das cyclische Tautomere im Vergleich zum acyclischen das geordnetere Molekül dar. Eine Erklärung dafür kann zum Beispiel die unterbundene Rotation um die Phosphor-Stickstoff Bindung sein. Beim Übergang vom P-Butyl zum P-Propyl und zum P-Ethyl substituierten Iminophosphoran werden außerdem die Werte für die Entropie kleiner. Der dadurch ausgedrückte Ordnungsgewinn scheint ebenso wie der Cyclisierungsgrad von der sterischen Beanspruchung des Alkylsubstituenten abzuhängen. Er wird größer mit abnehmender Sterik. Eine mögliche Erklärung dafür kann darin gesucht werden, daß der Übergang vom acyclischen zum cyclischen Tautomeren keine wesentliche Einschränkung der Beweglichkeit für endständige C-Glieder des Alkylrestes mit sich bringt, während die unmittelbar an den Phosphor gebundenen C-Glieder an Beweglichkeit verlieren. Der Verlust an Beweglichkeit ist jedoch mit einem Ordnungsgewinn für das Molekül verbunden.

Schon aus Abbildung 17 kann entnommen werden, welche (2-Hydroxy-phenylimino)phosphorane sich zur Bestimmung der Aktivierungsparameter voraussichtlich eignen werden. Als Bezugsgerade soll die des Iminophosphorans 23 ausgewählt werden. Diese Verbindung hat sich bei früheren Untersuchungen als besonders geeignet erwiesen [13]. Die gleiche Temperaturabhängigkeit und eine recht ähnliche Lage des Tautomeriegleichgewichtes weisen 13-15 und 17-19 auf. Starke Temperaturabhängigkeit bei teilweise ungünstiger Lage des Gleichgewichtes sind bei 9-1o und 2o-21 zu beobachten. Da sich die (2-Hydroxy-phenylimino)phosphorane 2o und 21 als für die Simulation nur sehr eingeschränkt geeignet erwiesen [13], wurde auf eine weitere Untersuchung der letzten Gruppe verzichtet.

3.3 Dynamische Kernresonanzuntersuchungen

3.3.1 Kinetische Parameter der (2-Hydroxy-phenylimino)phosphoran - (1,3,2)-Benzoxazaphospholin Tautomerie

Bevor auf die bei ^{1}H DNMR Untersuchungen und sich anschließender Linienformanalyse gewonnenen Ergebnisse eingegangen wird, soll am Beispiel des (3-tert.-Butyl-2-hydroxy-5-(diphenylmethyl)-phenylimino)-triphenylphosphorans 13 die Auswertung der Temperaturmeßreihen im Hinblick auf die Linienformanalyse und das temperaturabhängige Verhalten, das für die restlichen Verbindungen exemplarisch ist, vorgenommen werden. Die experimentell bestimmbaren und die aus der Linienformanalyse resultierenden Daten aller geeigneten und untersuchten (2-Hydroxy-phenylimino)phosphorane 13-15,18,19,23 sind im Anhang I aufgelistet.

Die flächenbezogene Auswertung der Resonanzsignale der tert.-Butylgruppe (TB) und der Diphenylmethylgruppe (DPM), sowie der ergänzenden ^{31}P NMR Messungen ergeben beim Auftrag von ln(K) gegen 1/T einen befriedigenden linearen Zusammenhang (Abbildung 18a). Betrachtet man den ebenfalls eingezeichneten Temperaturbereich für den simulierte Spektren vorliegen, so ist ersichtlich, daß ein großer Teil der in die Linienformanalyse eingegangenen Populationen extrapolierte Werte sind.

Die frequenzbezogene Auswertung der ^{1}H NMR Resonanzsignale ergibt die in Abbildung 18b gezeigte Temperaturabhängigkeit (maximal o.15 Hz/K). Deutlich tritt das Koaleszieren der Resonanzsignale heraus. Bei sämtlichen

(2-Hydroxy-phenylimino)phosphoranen zeigt sich noch stärker als hier, daß das Resonanzsignal im Bereich des schnellen Austausches eine nichtlineare Temperaturabhängigkeit aufweist, die auf sich verschiebender Wichtung (Lage des Tautomeriegleichgewichtes) beruht. Der Anteil des acyclischen Tautomeren überwiegt bei Temperaturerhöhung zunehmend den des cyclischen. Ebenfalls in Abbildung 18b aufgenommen wurde die Wanderungstendenz des Wasserpeaks (ca. 1.4 Hz/K), der unterhalb von 280 K das Resonanzsignal des Methylprotons der Diphenylmethylgruppe so stark beeinträchtigt, daß eine Auswertung in den meisten Fällen nicht möglich ist.

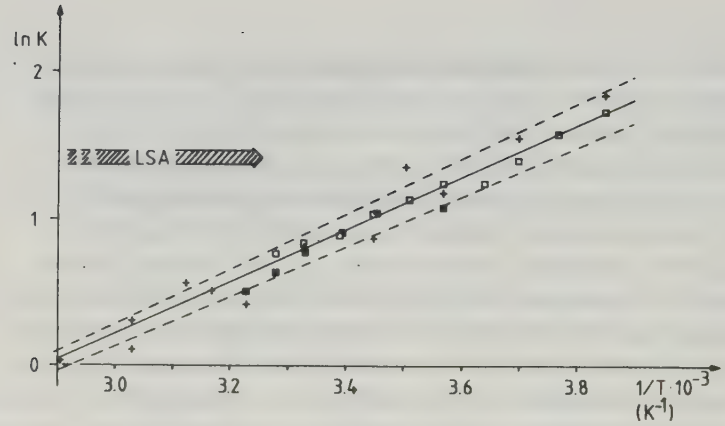
Das Temperaturverhalten der Halbwertsbreiten ist in Abbildung 18c gezeigt. Für den Bereich der Austauschverbreiterung gingen extrapolierte Werte von 2 Hz für die tert.-Butyl- und 2.45 Hz für die Diphenylmethylgruppe ein.

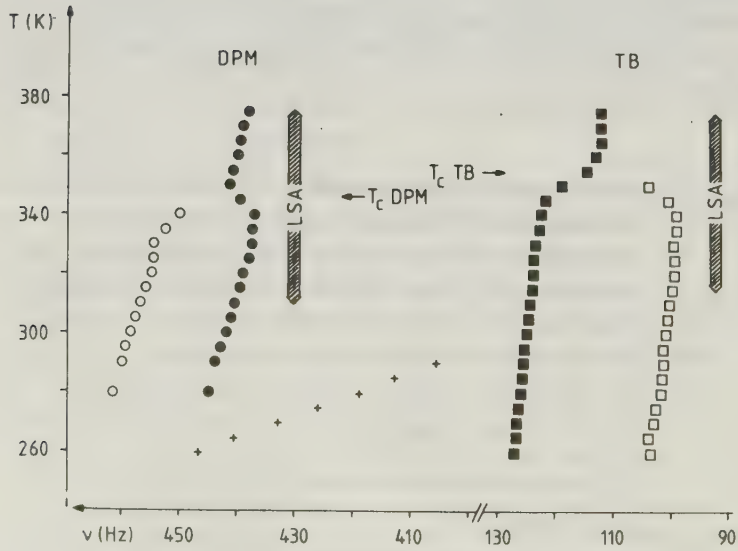
Abb. 18 : Bestimmung der Eingabedaten für die Linienformanalyse des (3-tert.-Butyl-2-hydroxy-5-(diphenylmethyl)-phenylimino)-triphenylphosphorans 13 aus ^{1}H und ^{31}P DNMR Messungen (Pyridin-d_5, TB = tert.-Butyl, DPM = Diphenylmethyl, ac = acyclisch, c = cyclisch)

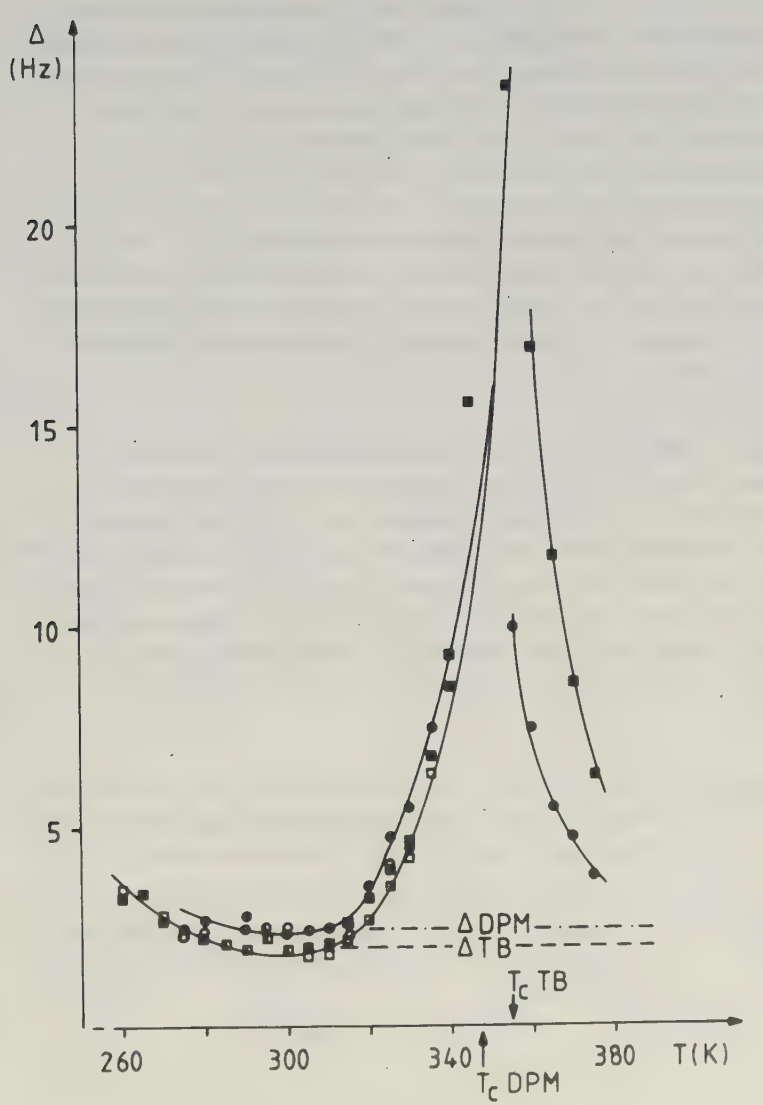
a - Temperaturabhängigkeit der Populationen
(+ ^{31}P, ■ ^{1}H DPM, □ ^{1}H TB)

b - Temperaturabhängigkeit der Frequenzen
(+ OH, ● ac DPM, ○ c DPM, ■ ac TB, □ c TB)

c - Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreiten
(● ac DPM, ○ c DPM, ■ ac TB, □ c TB)


ln K
2
1
0
LSA
3.0
3.2
3.4
3.6
3.8
1/T·10⁻³
(K⁻¹)


T (K)
380
340
300
260
DPM
TB
LSA
LSA
T_c DPM
T_c TB
ν (Hz)
450
430
410
130
110
90

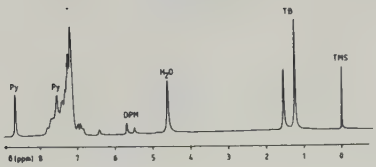

Δ
(Hz)
20
15
10
5
ΔDPM
ΔTB
T_c TB
260
300
340
380
T(K)
T_c DPM

Wie sich bei allen untersuchten (2-Hydroxy-phenylimino)-phosphoranen herausstellte, mußten im visuellen Vergleich diese obigen Eingabedaten für die Linienformanalyse nur für einige Temperaturwerte geringfügigen Korrekturen unterworfen werden. Die Abweichungen liegen für die Populationen bei ungefähr o.o2, die Differenz der Resonanzfrequenzen bei ca. 1 Hz. Eine selten notwendige Korrektur der Halbwertsbreiten um höchstens o.3 Hz führt schon zu befriedigender Übereinstimmung des simulierten mit dem experimentellen Spektrum. Die Anpassung der simulierten Spektren kann also praktisch ausschließlich über die Variation des Austauschparameters vorgenommen werden.

Die in Abbildung 19 gezeigte Gegenüberstellung der experimentellen mit den simulierten Spektren zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Um zu diesem Ergebnis zu gelangen, waren pro Temperaturpunkt die Vorgabe von bis zu fünfzehn verschiedenen τ Werten notwendig. Dabei zeigte sich, daß in jedem Fall bei sehr langsamem bzw. sehr schnellem Austausch bis zu 1ooo% voneinander abweichende τ Werte praktisch dieselbe Kurvenform

Abb. 19 : Vergleich zwischen den experimentellen und den simulierten ^{1}H NMR Spektren von 13 (Pyridin-d_5, TB = tert.-Butyl, DPM = Diphenylmethyl)

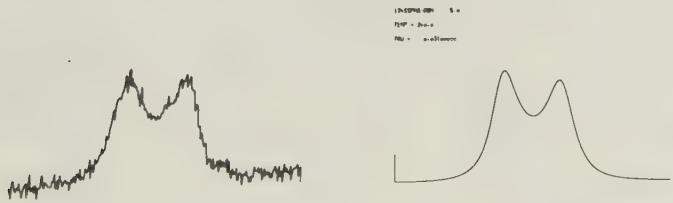
Abb. 2o : Arrhenius Diagramm der (2-Hydroxy-phenylimino)-phosphoran - (1,3,2)-Benzoxazaphospholin Tautomerie (A ⟶ B) für 13 (■ = TB, ● = DPM), 14-15, 18-19 und 23



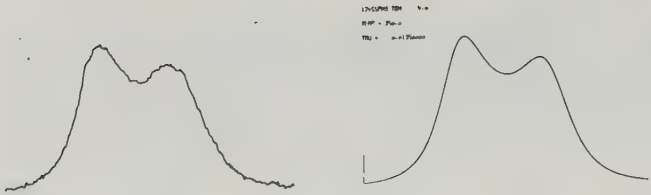
TB
T = 315 K
τ = 0.3 sec
k_A = 2.1 sec^{-1}

DPM
T = 315 K
τ = 0.25 sec
k_A = 2.4 sec^{-1}

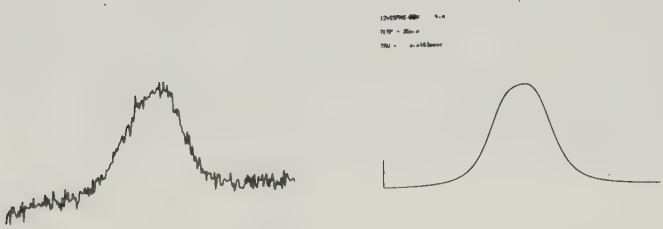
TB
T = 340 K
τ = 0.026 sec
k_A = 19.3 sec^{-1}



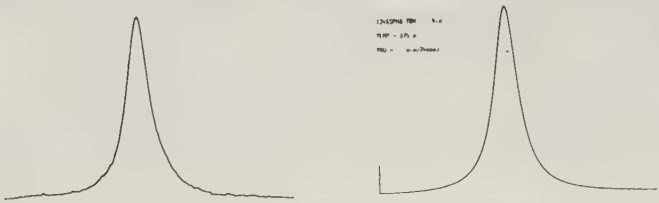
DPM
T = 340 K
τ = 0.031 sec
k_A = 16.6 sec^{-1}



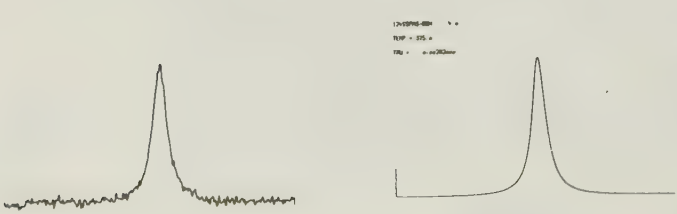
TB
T = 350 K
τ = 0.0135 sec
k_A = 35.3 sec^{-1}



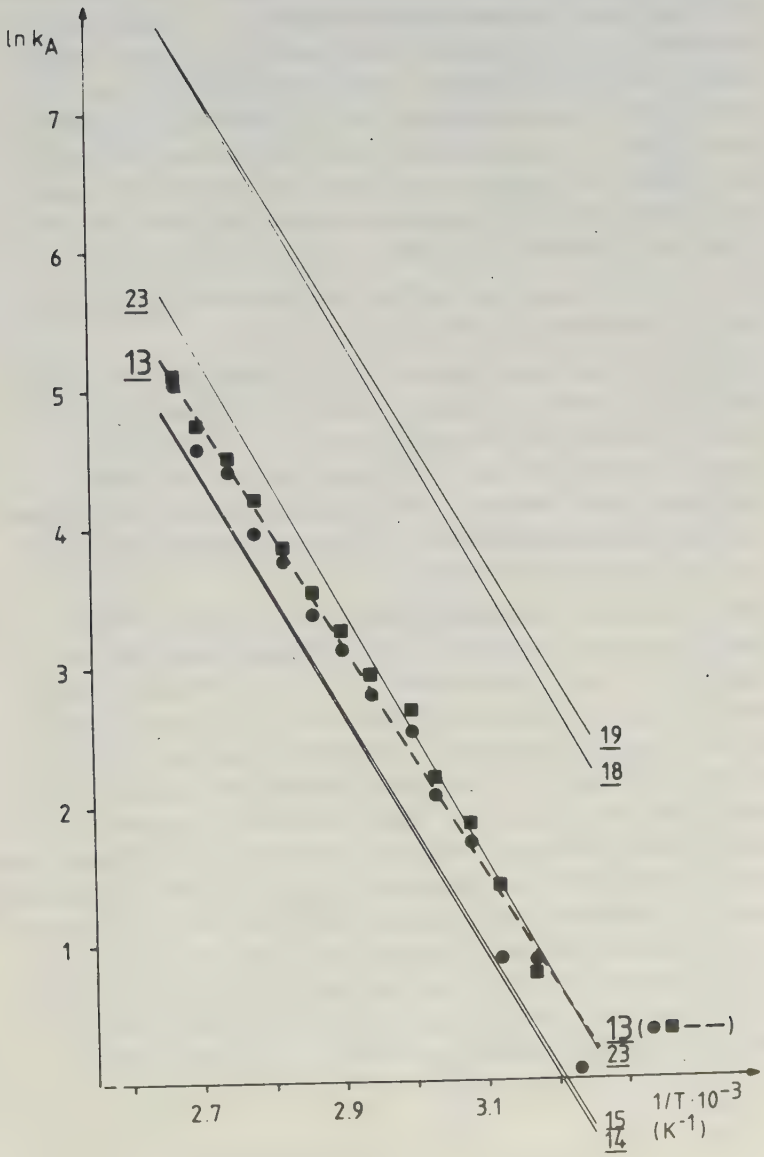
DPM
T = 350 K
τ = 0.0163 sec
k_A = 29.9 sec^{-1}



TB
T = 375 K
τ = 0.0024 se
k_A = 169.1 sec



DPM
T = 375 K
τ = 0.00262 s
k_A = 154.9 sec^{-}


ln k_A
7
6
5
4
3
2
1
23
13
19
18
13 (●■– –)
23
2.7
2.9
3.1
1/T·10^{-3}
(K^{-1})
15
14

ergaben. Deshalb wurden nur Temperaturwerte zur Berechnung der kinetischen Parameter herangezogen, bei denen 5o % abweichende τ Werte schon einen deutlich anderen Kurvenverlauf ergaben. Das heißt, daß der maximale Fehler in τ 5o % beträgt. Dagegen zeigt sich die Simulation im Koaleszenzbereich als ausgesprochen empfindlich, so daß hier der Fehler bei maximal 1o % liegt. Für jeden Temperaturpunkt wurde visuell die Toleranzgrenze bestimmt und ging so in die Fehlerrechnung ein.

Das Arrhenius Diagramm für die Verbindungen 13-15, 18-19 und 23 zeigt die Abbildung 2o.

Die aus der Arrhenius Beziehung gewonnenen Aktivierungsenergien E_A sowie die logarithmischen Frequenzfaktoren log(A), die aus dem Auftrag von $\Delta G^{\ddagger}$ (Gleichung 1) gegen T berechneten Aktivierungsenthalpien $\Delta H^{\ddagger}$ und -entropien $\Delta S^{\ddagger}$ für die (2-Hydroxy-phenylimino)phosphoran - (1,3,2)-Benzoxazaphospholin Tautomerie (A ⟶ B und B ⟶ A) sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Dabei wurde der Regressionsanalyse nach Deming [39] der Vorzug gegeben. Ausgehend von fehlerbehafteten Populationen (+- o.o2), Temperaturen (+- (o.oo5|T-273| + 1.5)) und der oben beschriebenen Abweichung in τ ergeben sich so für 13 $E_{A/A}$ = 16.o +- o.3 kcal/Mol (DPM) und $E_{A/A}$ = 17.o +- o.5 kcal/Mol (TB). Da davon ausgegangen werden kann, daß mit beiden Sonden, der Diphenylmethyl- und der tert.-Butylgruppe, dasselbe Phänomen beobachtet wird, ergibt sich für die Gesamtheit der Meßpunkte $E_{A/A}$ = 16.5 +- o.4 kcal/Mol. Führt man dagegen die Regressionsanalyse nach dem Prinzip der kleinsten Quadrate [7] durch, geht also von nicht fehlerbehafteten Werten aus, so ergibt sich $E_{A/A}$ = 16.2 +- o.4 kcal/Mol (DPM), $E_{A/A}$ = 16.9 +- o.5 kcal/Mol (TB) und für die Gesamtheit $E_{A/A}$ = 16.7 +- o.4 kcal/Mol.

Tab. 8 : Kinetische Parameter der (2-Hydroxy-phenylimino)phosphoran - (1,3,2)-Benzoxazaphospholin Tautomerie für 13-15,18-19 und 23

Nr.	$E_{A/A}$ [a,b]	log(A_A)	τ_A [c]	$\Delta G_A^{\ddagger}$ [b,d]	$\Delta H_A^{\ddagger}$ [b]	$\Delta S_A^{\ddagger}$ [e]	r [f]	n [g]	ΔT [h]
13	16.5 +-o.4	11.8 +-o.3	1.91	17.8 +-o.5	15.9 +-o.4	-6.6 +-1.2	o.9986	27	6o
14	17.1 +-o.6	12.o +-o.4	3.49	18.2 +-o.9	16.4 +-o.7	-5.9 +-1.8	o.998o	16	6o
15	17.2 +-o.5	12.1 +-o.3	3.5o	18.2 +-o.6	16.5 +-o.5	-5.6 +-1.3	o.9985	3o	8o
18	18.o +-o.6	13.8 +-o.4	o.28	16.7 +-o.8	17.4 +-o.6	+2.3 +-1.9	o.9989	13	65
19	17.2 +-o.6	13.3 +-o.4	o.21	16.5 +-o.8	16.5 +-o.6	+o.1 +-1.9	o.9983	17	85
23	18.1 +-o.3	12.9 +-o.2	2.o5	17.9 +-o.4	17.4 +-o.3	-1.7 +-1.o	o.9983	16	75

Nr.	$E_{A/B}$ [a,b]	log(A_B)	τ_B [c]	$\Delta G_B^{\ddagger}$ [b,d]	$\Delta H_B^{\ddagger}$ [b]	$\Delta S_B^{\ddagger}$ [e]	r [f]	n [g]	ΔT [h]
13	19.8 +-o.5	13.9 +-o.3	3.97	18.3 +-o.6	19.1 +-o.5	+2.7 +-1.3	o.9986	27	6o
14	21.3 +-o.6	14.7 +-o.4	8.85	18.7 +-o.7	2o.6 +-o.6	+6.3 +-1.6	o.9979	16	6o
15	21.8 +-o.4	15.o +-o.3	9.42	18.8 +-o.6	21.1 +-o.4	+7.7 +-1.3	o.9984	3o	8o
18	22.2 +-o.6	16.6 +-o.4	o.5o	17.o +-o.8	21.6 +-o.6	+15.3+-2.o	o.9988	13	65
19	2o.8 +-o.6	15.7 +-o.4	o.37	16.8 +-o.8	2o.1 +-o.6	+11.o+-1.9	o.9982	17	85
23	2o.9 +-o.4	15.o +-o.2	2.35	17.9 +-o.5	2o.2 +-o.4	+7.6 +-1.1	o.9983	16	75

a - Arrhenius Aktivierungsenergie für die Reaktion A ⟶ B (B ⟶ A), b - in kcal/Mol, c - Lebensdauer in sec bei 298 K, d - bei 298 K, e - in Cl, f - Korrelationskoeffizient, g - Anzahl der ausgewerteten Meßpunkte, h - im Temperaturintervall (K)

3.3.2 Kinetische Parameter der (1,3,2)-Benzoxazaphospholin Permutationsisomerie

Die in 2.4.1 geschilderte Aufspaltung des ^{31}P NMR Hochfeldsignals in zwei bzw. vier unterschiedlich populierte Peaks (Abbildung 8) und die Frage nach dem Mechanismus der hypothetisch angenommenen Permutatiosisomerie ließen ^{31}P DNMR Untersuchungen sinnvoll erscheinen.

Im Folgenden sei zuerst die Aufspaltung in zwei Peaks (< 25o K) betrachtet. Für alle Alkyldiphenylimino-phosphorane 1-8,17-19 wurde der reversible, temperaturabhängige Austausch zwischen der höher populierten Form (C) und der weniger populierten Form (D) (Abbildung 9) untersucht. Die experimentell bestimmten Daten und die aus der Linienformanalyse erhaltenen Größen $p_{C,sim.}$ und τ der (2-Hydroxy-phenylimino)-alkyldiphenylphosphorane 2-4,6-8 und 17-19 sind im Anhang I zu finden.

Im Fall der Verbindungen 2-4,6-8 und 17-19 liegt der kleinere Peak um circa 8o Hz tieffeldverschoben zum größeren vor. Sämtliche Methyldiphenyliminophosphorane 1,5 und 16 weisen dagegen ein anderes Verhalten auf. Hier erscheint der kleinere Peak um etwa 24o Hz hochfeldverschoben. Exemplarisch für die Verbindungen 1, 5 und 16 sind im Anhang II die experimentellen Daten von 16 aufgeführt.

Alle untersuchten Verbindungen zeigen bei ungefähr 24o K deutliches Koaleszenzverhalten. Während dies bei den Ethyl-, Propyl- und Butyldiphenyliminophosphoranen langsam verläuft, wird im Fall der Methyldiphenyliminophosphorane das Koaleszenzgebiet in einer sehr kurzen Phase deutlicher Austauschverbreiterung durchschritten. Da sich jedoch die Simulation der NMR Spektren im Bereich

der Koaleszenz am empfindlichsten gezeigt hat und deshalb ein langsames Koaleszieren von Vorteil ist, mußte auf eine Linienformanalyse der Methyldiphenyliminophosphoran ^{31}P NMR Meßreihen verzichtet werden.

Sämtliche ^{31}P NMR Messungen wurden in Aceton-d_6, das sich auf Grund seines niedrigen Gefrierpunktes und seines guten Löseverhaltens hervorragend eignet, durchgeführt. Oben geschilderter Effekt konnte jedoch ebenso in Pyridin beobachtet werden, die Koaleszenztemperatur liegt etwas höher (~ 255 K), während die shift Differenz gleich ist. Jedoch konnte nur bei den, allerdings aus oben erwähnten Gründen für die Linienformanalyse ungeeigneten Methyldiphenyliminophosphoranen eine vollständige Separierung der Resonanzsignale erreicht werden.

Als zusätzlicher Effekt konnte bei allen (2-Hydroxyphenylimino)-alkyldiphenylphosphoranen bei Temperaturen unterhalb 22o K eine weitere Aufspaltung der beiden Hochfeldsignale beobachtet werden. ($\Delta\nu$ = 7.o - 8.5 Hz, Abbildung 8 für 18). Wie sich bei der Diskussion zeigen wird, muß diesem Effekt, obgleich eine quantitative Auswertung nicht möglich ist, besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden.

Die Auswertung der ^{31}P NMR Meßreihen erfolgt teilweise abweichend von dem in 2.2.2 beschriebenen Verfahren.

Die Frequenzen zeigen eine deutliche Temperaturabhängigkeit von maximal o.4 Hz/K. Die Bestimmung der Halbwertsbreiten gestaltet sich einfacher als bei den ^{1}H NMR Meßreihen der Tautomerie, da auch bei Temperaturen, die wesentlich über dem Koaleszenzpunkt liegen, ^{31}P NMR Messungen durchgeführt werden konnten.

Die Bestimmung der Populationen erwies sich als problematisch. Durch die ungleiche Populierung der Spezies (C:D wie 7:1 bis 5:1) wird die planimetrische Vermessung

des kleineren Peaks empfindlich erschwert. Als nachteilig zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtes wirkt sich zudem die Tatsache aus, daß die Auswertung nur in einem kleinen Temperaturintervall (~ 19o bis ~ 23o K) erfolgen kann. Versucht man analog 3.2.4.2.2 die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtes $\underline{C} \rightarrow \underline{D}$ durch Auftrag von $\ln(p_D/p_C)$ gegen 1/T zu ermitteln, so zeigt sich, daß, wie auf Grund des gezwungenermaßen unzureichenden Auswerteverfahrens zu vermuten war, die Werte stark streuen. Läßt man die Tatsache unberücksichtigt, daß die geringe Anzahl der Meßpunkte aus einem relativ kleinen Temperaturintervall aus mathematischen Gesichtspunkten keine verläßliche Korrelations- und Regressionsanalyse zuläßt [7], so ergeben sich die in Tabelle 9 aufgeführten Werte. Die Korrelationskoeffizienten liegen erwartungsgemäß niedrig. Als Vergleich sei angeführt, daß die Korrelationskoeffizienten bei der Bestimmung der thermodynamischen Parameter der Tautomerie sämtlichst über o.97 liegen.

Da die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtes klein zu sein scheint, was durch den visuellen Eindruck der Meßreihen bestätigt wird, jedoch aus experimentellen Schwierigkeiten nicht exakt zu beschreiben ist, ging als erste Näherung für Temperaturen, bei denen eine planimetrische Bestimmung der Flächen nicht mehr möglich war, der Mittelwert $(\overline{p}_D)$ der bei tieferen Temperaturen bestimmten Populationen in die Simulation ein.

Nachfolgend wurde versucht, durch Variation des Austauschparameters τ eine weitgehende Anpassung des simulierten an das experimentelle Spektrum zu erreichen. War keine Verbesserung mehr zu erwarten, erfolgte, falls notwendig und abschätzbar, eine Änderung von p_C und p_D. Durch cyclisches Vorgehen wurde so die beste Simulation für jeden einzelnen Temperaturwert ermittelt.

Tab. 9 : Thermodynamische Parameter des Gleichgewichtes C ⟶ D (siehe Text(!))

Nr.	Δ H(kcal/Mol)	Δ S(Cl)	n	T(K)	r	$\bar{p}_D$ [a]	s [a]
2	-o.39	-5.3	7	3o	o.4315	o.15	o.o1
3	+o.o5	-3.6	6	3o	o.o935	o.13	o.o1
4	-o.24	-5.o	8	35	o.2727	o.12	o.o1
6	-o.46	-2.4	5	25	o.6626	o.24	o.o1
7	-o.26	-1.o	6	2o	o.4557	o.19	o.o1
8	-o.41	-4.4	5	35	o.9499	o.22	o.o1
17	+o.1o	-2.o	11	5o	o.1254	o.22	o.o3
18	-o.35	-4.7	5	3o	o.4795	o.18	o.o1
19	+o.17	-2.5	9	4o	o.2393	o.16	o.o2

a - Mittelwert $\bar{p}_D$ mit Streuung s

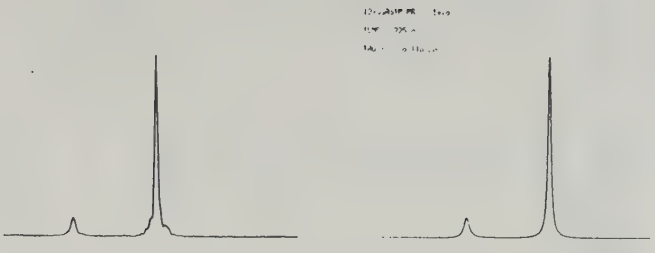
Die Übereinstimmung der simulierten mit den experimentellen ^{31}P NMR Spektren ist befriedigend (Abbildung 21).

Obgleich die experimentell nur unzureichend bestimmbaren Populationen und die daraus folgenden thermodynamischen Parameter unsicher sind, ist für eine erfolgreiche Simulation vielmehr die Größe des Austauschparameters τ entscheidend. Während schon eine geringfügige Veränderung des τ Wertes den Verlauf der Linienform zum Beispiel im Koaleszenzbereich empfindlich beeinflußt, wirkt sich die Lage des Gleichgewichtes weit weniger aus. Bei genauer Bestimmung des τ Wertes sind also verläßliche kinetische Daten zu erwarten. Der in den Populationen eingegangene Fehler wurde größer als die Standardabweichung (s) angesetzt und wurde dementsprechend in der Fehlerrechnung berücksichtigt ($\Delta p = 0.02$).

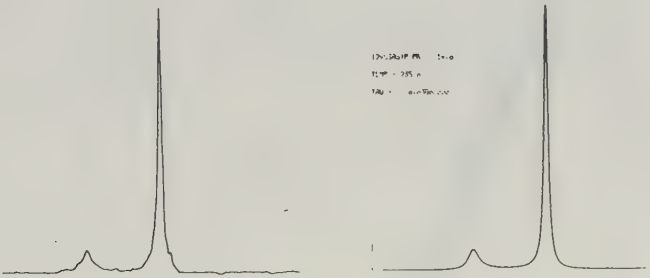
Die Auswertung der Linienformanalyse der ^{31}P NMR Meßreihen liefert für die Verbindungen 2-4,6-8 und 17-19 die in Abbildung 22 gezeigten Arrhenius Diagramme. Sämtliche kinetischen Daten des dynamischen ^{31}P NMR Hochfeldeffektes der Verbindungen 2-4,6-8 und 17-19 sind in Tabelle 1o aufgeführt.

Abb. 21 : Vergleich zwischen den experimentellen und den simulierten ^{31}P NMR Spektren von 18 (Aceton-d_6)

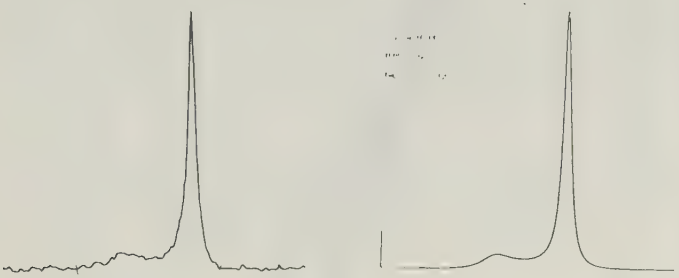
Abb. 22 : Arrhenius Diagramm des ^{31}P NMR Hochfeldeffektes (C $\rightarrow$ D) für 2-4,6-8,17,18 (■) und 19 (●)



T = 225 K
τ = 0.11 sec
k_C = 1.5 sec^{-1}

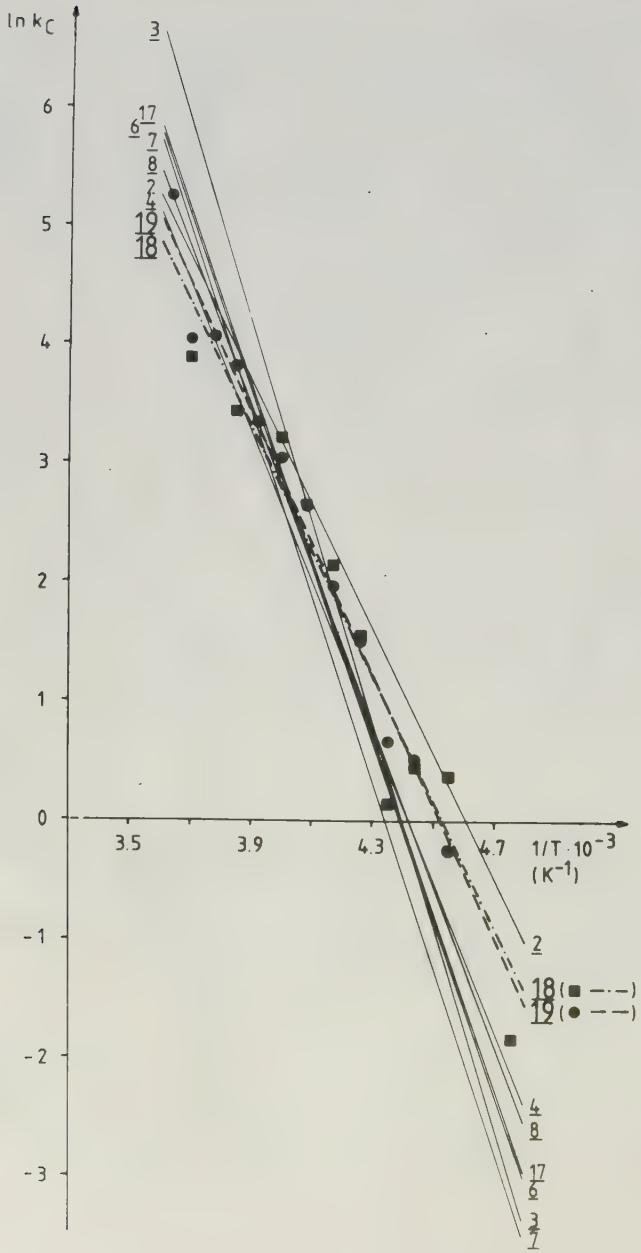


T = 235 K
τ = 0.036 sec
k_C = 4.8 sec^{-1}



T = 245 K
τ = 0.012 sec
k_C = 14.2 sec^{-1}

T = 260 K
τ = 0.0055 sec
k_C = 30.9 sec^{-1}


ln k_C
6
5
4
3
2
1
0
-1
-2
-3
3.5
3.9
4.3
4.7
$1/T \cdot 10^{-3}$
(K^{-1})
3
17
7
8
2
4
19
18
2
18 (■ —·—)
19 (● — —)
4
8
17
6
3
7

Tab. 1o : Kinetische Parameter der (1,3,2)-Benzoxazaphospholin Permutationsisomerie für 2-4,6-8 und 17-19

Nr.	$E_{A/C}$ [a,b]	log(A_C)	τ_C [c]	$\Delta G_C^{\ddagger}$ [c,d]	$\Delta H_C^{\ddagger}$ [b]	$\Delta S_C^{\ddagger}$ [e]	r [f]	n [g]	ΔT [h]
2	1o.4 +-o.4	1o.4 +-o.3	9.9	13.6 +-o.6	9.9 +-o.4	-12.3 +-1.5	o.9967	15	7o
3	16.6 +-1.3	16.o +-1.2	23o.o	12.3 +-2.2	16.2 +-1.3	+13.1 +-5.7	o.9985	9	4o
4	12.4 +-o.9	12.o +-o.8	52.o	13.5 +-1.4	11.9 +-o.9	- 5.3 +-3.6	o.998o	9	4o
6	14.6 +-1.2	14.o +-1.1	13o.o	13.o +-2.o	14.1 +-1.2	+ 3.8 +-5.1	o.9987	1o	45
7	15.3 +-1.4	14.5 +-1.2	232.o	12.9 +-2.1	14.8 +-1.3	+ 6.4 +-5.5	o.9986	1o	45
8	13.3 +-2.1	12.8 +-1.8	67.7	13.2 +-3.3	12.8 +-2.1	- 1.6 +-8.4	o.9983	9	55
17	14.6 +-1.4	14.o +-1.2	124.o	12.9 +-2.1	14.1 +-1.4	+ 3.8 +-5.5	o.9977	12	6o
18	1o.4 +-1.1	1o.3 +-1.o	15.3	13.8 +-1.8	1o.o +-1.1	-12.8 +-4.7	o.998o	11	6o
19	11.o +-o.5	1o.9 +-o.5	18.7	13.6 +-o.8	1o.5 +-o.5	-1o.5 +-2.2	o.9976	12	55

a - Arrhenius Aktivierungsenergie für C ⟶ D, b - in kcal/Mol, c - Lebensdauer in sec bei 198 K, d - bei 298 K, e - in Cl, f - Korrelationskoeffizient, g - Anzahl der Meßpunkte, h - im Temperaturintervall (K)

Tab. 1o : Kinetische Parameter Fortsetzung

Nr.	$E_{A/D}$ [a,b]	$\log(A_D)$	τ_D [c]	$\Delta G_D^{\ddagger}$ [c,d]	$\Delta H_D^{\ddagger}$ [b]	$\Delta S_D^{\ddagger}$ [b]	r [f]	n [g]	ΔT [h]
2	1o.4 +-o.3	11.2 +-o.3	1.65	12.5 +-o.5	9.9 +-o.3	- 8.7 +-1.4	o.9968	15	7o
3	15.8 +-1.4	16.1 +-1.3	22.6	11.3 +-2.3	15.4 +-1.4	+13.8 +-6.o	o.9985	9	4o
4	12.1 +-o.9	12.6 +-o.7	6.2o	12.4 +-1.3	11.6 +-o.9	- 2.6 +-3.4	o.9981	9	4o
6	14.4 +-1.2	14.3 +-1.1	38.9	12.3 +-2.o	13.9 +-1.2	+ 5.4 +-5.1	o.9987	1o	45
7	15.1 +-1.3	15.o +-1.2	49.9	12.1 +-2.1	14.6 +-1.3	+ 8.4 +-5.4	o.9986	1o	45
8	14.1 +-2.1	14.1 +-1.8	24.8	12.2 +-3.3	13.6 +-2.1	+ 4.5 +-8.4	o.9984	9	55
17	14.2 +-1.3	14.2 +-1.2	28.8	12.2 +-2.1	13.7 +-1.3	+ 5.o +-5.3	o.9978	12	6o
18	1o.5 +-1.1	11.1 +-1.o	3.23	12.8 +-1.7	1o.o +-1.1	- 9.4 +-4.5	o.9981	11	6o
19	1o.9 +-o.5	11.5 +-o.5	3.5	12.7 +-o.8	1o.4 +-o.5	- 7.6 +-2.2	o.9977	12	55

a - Arrhenius Aktivierungsenergie für D → C, b - h wie oben

4.0 Diskussion

4.1 Berry - Pseudorotation an (1,3,2)-Benzoxazaalkyldiphenylphospholinen

Für alle (1,3,2)-Benzoxazaphospholine 1-8 und 16-19 kann in Übereinstimmung mit der Literatur [27,40] angenommen werden, daß sich die Substituenten am pentakoordinierten Phosphor in Form einer trigonalen Bipyramide (TBP) anordnen, die günstiger als die quadratische Pyramide (SP) ist. Betrachtet man dynamische Prozesse, so stehen für die reguläre, intramolekulare Umordnung (Permutation) der fünf Liganden am Phosphor mehrere mechanistische Modelle wie die Berry - Pseudorotation [27,28] oder die Turnstilerotation [27,29] zur Diskussion. Hier soll in Anlehnung an die einschlägige Literatur der Berry - Pseudorotation der Vorzug gegeben werden, ohne jedoch die Turnstilerotation als Alternative auszuschließen.

Um eine übersichtliche Beschreibung der intramolekularen Permutationen am Phosphor zu ermöglichen, soll im Folgenden eine von Mislow [41] modifizierte topologische Darstellungsweise Anwendung finden [4]. Dabei werden den an den Phosphor gebundenen Liganden die Nummern 1 bis 5 zugewiesen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sollen auch gleiche Liganden unterschiedlich beziffert werden.

Das in Abbildung 23 gezeigte topologische Diagramm umfaßt sämtliche Permutationsisomere, sowie alle möglichen Pseudorotationen. Die Ecken markieren dabei die bei fünf theoretisch verschiedenen Liganden zwanzig verschiedenen Permutationsisomere.

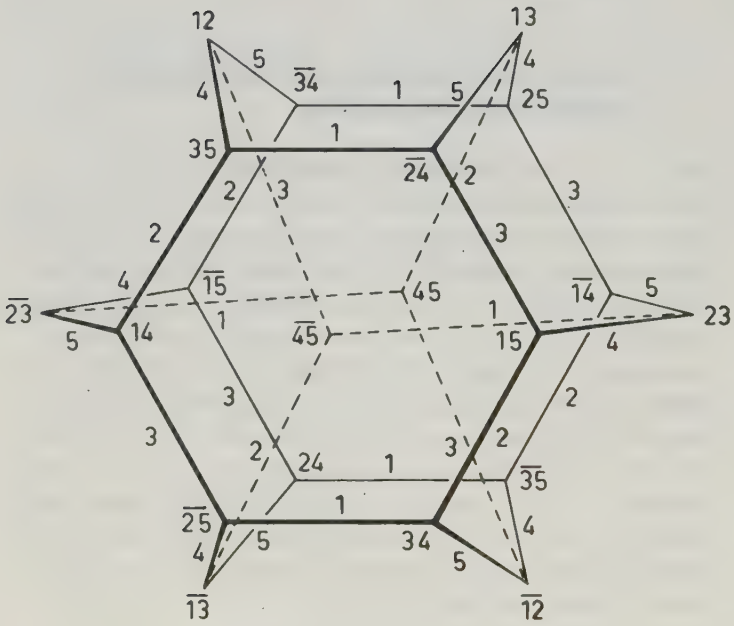


Abb. 23 : Topologisches Diagramm der Permutationen an pentakoordinierten Phosphorverbindungen. Die Ziffern bezeichnen die Stellung der Liganden in axialer Position in trigonal bipyramidalen bzw. die apicale Position in den quadratisch pyramidalen Isomeren.

Vor einer weitergehenden Diskussion soll ein Bezug zu den in den vorliegenden Untersuchungen betrachteten Molekülen hergestellt werden. Für die (1,3,2)-Benzoxazaphospholine als im Folgenden betrachtete Modellverbindung

sei wie folgt festgelegt :

1 = C_6H_5 (Ø)

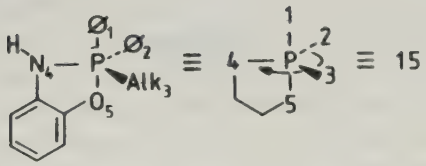
2 = C_6H_5 (Ø)

3 = Alkyl (Alk)

4 = Stickstoff

5 = Sauerstoff

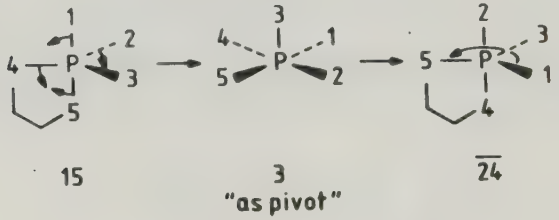
Aus der vereinbarten Nomenklatur [41] resultiert für das Isomer



die Bezeichnung 15 (axiale Substituenten 1 und 5). Betrachtet man das Isomer entlang der Achse 1-P-5, so sind hier die equatorialen Substituenten im Uhrzeigersinn angeordnet (aufsteigende Zahlen). Ist Gegenteiliges der Fall, so bezeichnet man das Isomer mit $\overline{15}$. Auf Grund der Tatsache, daß bei dem Modell-Phospholin zwei Liganden gleich sind (1 id 2), sind auch einige Isomere (Ecken) identisch : 13 id 23, 14 id 24, 15 id 25, $\overline{13}$ id $\overline{23}$, $\overline{14}$ id $\overline{24}$ und $\overline{15}$ id $\overline{25}$. Sind außerdem die Liganden 1 und 2 beide equatorial angeordnet, so ist 34 id $\overline{34}$, 35 id $\overline{35}$ und 45 id $\overline{45}$.

Die Berry - Pseudorotation als Modell für eine reguläre intramolekulare Permutationsisomerie führt mit einem

der drei equatorialen Liganden "as pivot" die zwei verbleibenden equatorialen Liganden in axiale Stellung und die beiden axialen in equatoriale Positionen über. Dabei wird als Übergangszustand ein quadratisch pyramidales Isomer mit dem "pivot"-Liganden in apicaler Position postuliert :



In dem topologischen Diagramm (Abbildung 23) entsprechen die verbindenden Linien den Pseudorotationen und die einstelligen Ziffern bezeichnen die Liganden in apicaler Position eines quadratisch pyramidalen Übergangszustandes. Dabei wird die Anordnung der basalen Liganden von dem Formalismus der Berry - Pseudorotation eindeutig festgelegt. Es sei darauf hingewiesen, daß im Folgenden quadratisch pyramidale Isomere mit zwar gleichem apicalen Liganden, jedoch unterschiedlicher Anordnung der basalen Substituenten als energetisch gleichwertig betrachtet werden. Außerdem sollen die miteinander verbrückten Liganden, hier Stickstoff und Sauerstoff, immer benachbart angeordnet sein.

Durch die in der topologischen Darstellung getroffene Anordnung der Isomere wird zusätzlich noch eine energetische Aussage getroffen. Elektronegative Elemente bevorzugen die axiale Position (Elementeffekt) der TBP [27]

und außerdem ist für monocyclische Phosphorane die equatorial-axiale Anordnung des Fünfringes stark begünstigt (Ringspannungseffekt) [27]. So stellen die auf den Sechsringen (vor und hinter der Bildebene der Abbildung 23) gelegenen Permutationsisomere (35,$\overline{24}$,15,34,$\overline{25}$,14 bzw. $\overline{34}$,25,$\overline{14}$,$\overline{35}$,24,$\overline{15}$) Isomere geringer relativer Konformationsenergie [42] dar. Die energetisch ungünstigen Isomere (12,13,23,$\overline{12}$,$\overline{13}$,$\overline{23}$) mit equatorialer-equatorialer Anordnung des Fünfringes finden sich auf den die beiden Sechsecke verbindenden Linien (in der Bildebene). Die auf Grund zu hoher Ringspannung nur formal existenten Isomere mit axialer-axialer Verknüpfung des Fünfringes liegen in der Mitte des Vielflachs (45,$\overline{45}$).

Im Fall der quadratisch pyramidalen Anordnung bevorzugen elektronegative Liganden basale Positionen (Elementeffekt) und kleine Ringe nehmen dibasale Stellung ein (Ringspannungseffekt). Die Isomeren 4 und 5 können also als energetisch weniger begünstigt, 1,2 und 3 als energetisch günstig angesehen werden.

Erlauben die auf Grund des Element- und des Ringspannungseffektes vorgenommenen Überlegungen nur eine Abschätzung energetischer Verhältnisse, so gestattet ein von H o l m e s aufgestelltes Modell die Berechnung relativer Konformationsenergien, im Folgenden als "relative Konformationsenergie (Holmes)" bezeichnet, an pentavalenten Phosphorverbindungen [42]. Die von Holmes durchgeführten Berechnungen, die sich in guter Übereinstimmung mit experimentellen Werten für intramolekulare Austauschprozesse an Phosphoranen befinden, erlauben unter Berücksichtigung der Elektronegativitäten, sterischer und elektronischer Wechselwirkungen sowie Ringspannungseffekten auch für cyclische Phospholine eine Berechnung sowohl der relativen Konfor-

mationsenergien (Holmes) der trigonal bipyramidal angeordneten Permutationsisomere als auch der quadratisch pyramidalen Übergangszustände.

In bestmöglicher Näherung an die betrachteten (1,3,2)-Benzoxazaphospholine 2-4,6-8 und 17-19 wurden für das als Modell verwendete (1,3,2)-Benzoxaza-alkyldiphenylphospholin, bei dem das benzoide System allerdings unsubstituiert ist, die relativen Konformationsenergien (Holmes) für alle trigonal bipyramidalen Grundzustände und alle quadratisch pyramidalen Übergangszustände berechnet (Tabelle 11). Die dazu verwendeten und der Orginalliteratur [42] entnommenen Werte, sowie zwei

Tab. 11 : Relative Konformationsenergien (Holmes)[a] in kcal/Mol für das Modell - (1,3,2)-Benzoxaza-alkyldiphenylphospholin

Isomer (TBP)	rel. Konformationsenergie(Holmes)	Isomer (SP)	rel. Konformationsenergie(Holmes)
15,25,$\overline{15}$,$\overline{25}$	11.1		
35,$\overline{35}$	15.9		
		3	17.o
14,24,$\overline{14}$,$\overline{24}$	17.2		
34,$\overline{34}$	22.o		
		1,2	22.3
12,$\overline{12}$	33.8		
		4	36.6
13,23,$\overline{13}$,$\overline{23}$	38.6		
		5	38.7
45,$\overline{45}$	> 38.6		

a - geschätzte maximale Abweichung +- 1.5 kcal/Mol [42]

Beispiele für die Berechnung der relativen Konformationsenergie (Holmes) finden sich in Anhang III. Die so berechneten Energiewerte erlauben eine Abschätzung der für jede denkbare Permutation notwendigen Aktivierungsenergie, die im Folgenden mit $\Delta G_H^{\ddagger}$ bezeichnet werden soll.

Betrachtet man die relativen Konformationsenergien (Holmes), so weisen die Isomere 15($\overline{15}$) und $\overline{25}$(25) der Modellverbindung die niedrigsten Energiewerte von 11.1 kcal/Mol auf (siehe auch Abbildung 24). Die Alkylgruppe ist equatorial, der Benzoxaza-Ring axial-equatorial angeordnet. Diese Aussage steht in Übereinstimmung mit dem Element- und dem Ringspannungseffekt. Als Hinweis für die Richtigkeit dieses Befundes kann eine Röntgenstrukturanalyse an der Verbindung 1 hinzugezogen werden, die eine derartige Anordnung der Liganden bestätigt [43].

Das unter Beibehaltung der Ringstellung, aber unter Wechsel des Alkylsubstituenten in axiale Position nächst günstige Isomer ist 35($\overline{35}$). Wie in Abbildung 23 und 24 ersichtlich, ist eine Überführung des Isomeren 15($\overline{15}$) oder $\overline{25}$(25) in das Isomer 35($\overline{35}$) nur über eine zweistufige Berry - Pseudorotation möglich. Relativ instabile Zwischenstufen sind die Isomere $\overline{24}$(24) und 14($\overline{14}$) (relative Konformationsenergie (Holmes) 17.2 kcal/Mol). Beide sind jedoch energetisch gesehen bei equatorialer-axialer Anordnung des Benzoxaza-Ringes nur geringfügig ungünstiger als das Isomer 35($\overline{35}$). Als quadratisch pyramidale Übergangszustände im Sinne der Berry - Pseudorotation treten die Isomere 1 (id 2) und 3 auf (22.2 bzw. 17.o kcal/Mol).

Als energetisch günstig erscheint noch das Isomer 34($\overline{34}$) (22.o kcal/Mol). Dieses Isomer kann als Übergangszustand

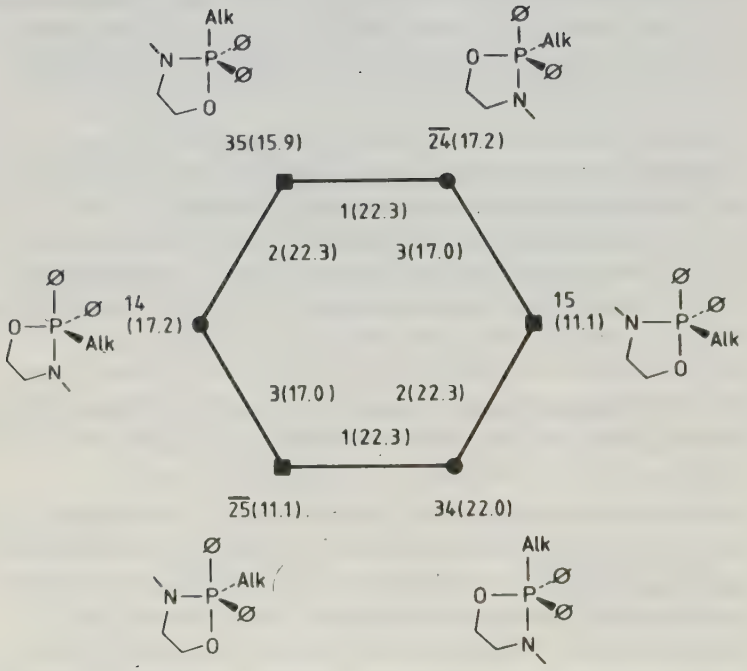


Abb. 24 : Ausschnitt aus dem topologischen Diagramm der Abbildung 23 mit den für die Modellverbindung berechneten relativen Konformationsenergien (Holmes) (Klammerwerte in kcal/Mol)

für die zweistufige Berry - Pseudorotation von 15($\overline{15}$) nach $\overline{25}$(25) mit den quadratisch pyramidalen Übergangszuständen 1 id 2 gewertet werden. Bei dieser Permutationsisomerie erfolgt der Austausch der äquivalenten, formal jedoch verschiedenen Liganden 1 und 2.

Von Interesse ist, daß im Isomer 34($\overline{34}$) wie bei 35($\overline{35}$) der Alkylsubstituent axial angeordnet, jedoch der Benzoxaza-Ring hier equatorial-axial fixiert ist.

Aus den oben berechneten relativen Konformationsenergien (Holmes) lassen sich nun die für alle möglichen Permutationen, insbesondere für Permutationen zwischen energetisch günstigen Isomeren, die Aktivierungsenergien $\Delta G_H^{\ddagger}$ berechnen. Es ergibt sich für die Permutationen :

$15 \rightarrow 35$: $15 \rightarrow 3 \rightarrow \overline{24} \rightarrow 1 \rightarrow 35$ $\quad \Delta G_H^{\ddagger} = 11.2$ kcal/Mol

$\overline{25} \rightarrow 35$: $\overline{25} \rightarrow 3 \rightarrow 14 \rightarrow 2 \rightarrow 35$ $\quad \Delta G_H^{\ddagger} = 11.2$ kcal/Mol

$15 \rightarrow \overline{25}$: $15 \rightarrow 2 \rightarrow 34 \rightarrow 1 \rightarrow \overline{25}$ $\quad \Delta G_H^{\ddagger} = 11.2$ kcal/Mol

Alternative Berry - Pseudorotationen, die eine gleiche Anordnung der Liganden zur Folge hätten, sind auf Grund hoher Aktivierungsenergien auszuschließen :

$15 \rightarrow \overline{35}$: $15 \rightarrow 4 \rightarrow 23 \rightarrow 5 \rightarrow \overline{14} \rightarrow 2 \rightarrow \overline{35}$

$\Delta G_H^{\ddagger} = 27.6$ kcal/Mol

$\overline{25} \rightarrow \overline{35}$: $\overline{25} \rightarrow 4 \rightarrow \overline{13} \rightarrow 5 \rightarrow 24 \rightarrow 1 \rightarrow \overline{35}$

$\Delta G_H^{\ddagger} = 27.6$ kcal/Mol

$15 \rightarrow 25$: $15 \rightarrow 4 \rightarrow 23 \rightarrow 5 \rightarrow \overline{14} \rightarrow 3 \rightarrow 25$

$\Delta G_H^{\ddagger} = 27.6$ kcal/Mol

Die gleichen Energiewerte und Überlegungen gelten natürlich für die Permutationen der enantiomeren Formen.

Zusammenfassend ist also festzuhalten, daß die trigonal bipyramidalen Isomere 15($\overline{15}$) bzw. $\overline{25}$(25) energetisch am günstigsten sind und die Permutationen von 15($\overline{15}$)

in 35($\overline{35}$) bzw. $\overline{25}$(25) in 35($\overline{35}$) und von 15($\overline{15}$) in $\overline{25}$(25) die gleiche Aktivierungsenergie $\Delta G_H^{\ddagger}$ von 11.2 kcal/Mol erfordern. Es ist zu erwarten, daß alle drei Prozesse gleichzeitig ablaufen.

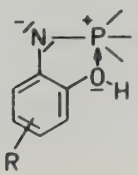
4.2 Interpretation der experimentell bestimmten kinetischen Parameter unter Einbeziehung der theoretischen Modellvorstellungen

Die vorliegenden kinetischen Daten erlauben eine weiter als bisher gehende Interpretation des Mechanismus der Tautomerie und auch der in einer vorläufigen Arbeitshypothese als Permutationsisomerie gedeuteten ^{31}P NMR Hochfeldeffekte.

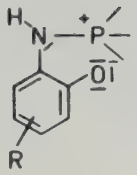
Die dynamischen ^{1}H NMR Untersuchungen liefern für die (2-Hydroxy-phenylimino)phosphoran - (1,3,2)-Benzoxazaphospholin Tautomerie Arrhenius Aktivierungsenergien zwischen 16.5 und 18.1 kcal/Mol ($E_{A/A}$, Tabelle 8) und 19.8 und 22.2 kcal/Mol ($E_{A/B}$) für die Tautomerie zwischen der cyclischen und der acyclischen Form.

Aus den Untersuchungen zur Thermodynamik der Tautomerie ist bekannt, daß das cyclische Tautomere einen höheren Ordnungsgrad als das acyclische besitzt (negativer ΔS Wert). Die aus den kinetischen Untersuchungen resultierenden Aktivierungsentropien $\Delta S_A^{\ddagger}$ (-6.6 bis 2.3 Cl) und $\Delta S_B^{\ddagger}$ (2.7 bis 15.3 Cl) sind so zu interpretieren, daß der Übergangszustand eine dem cyclischen Tautomeren ähnliche Ordnung einnehmen muß. Als Strukturvorschlag für den Übergangszustand wären die Struk-

turen E und E' denkbar



E



E'

Der Enthalpiegewinn (ΔH = -3.5 kcal/Mol für 13) beim Übergang vom acyclischen zum cyclischen Tautomeren ist wohl im wesentlichen auf die P-O Bindungsbildung zurückzuführen. Ein wesentlich höherer Enthalpiebetrag ist jedoch zum Erreichen des Übergangszustandes ($\Delta H_A^{\ddagger}$ = 15.9 kcal/Mol für 13) aufzubringen. Nimmt man obige Strukturen für den Übergangszustand als wahrscheinlich an, so wird dies verursacht durch die Aufpolarisierung der P-N Doppelbindung und die Verschiebung des Protons. Fraglich bleibt, ob letzteres intra- oder intermolekular abläuft. Wiegt man das Enthalpieglied $\Delta H_A^{\ddagger}$ gegen $-T\Delta S_A^{\ddagger}$ (1.9 kcal/Mol bei 298 K für 13) auf, so ist ersichtlich, daß die hohe freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G_A^{\ddagger}$ (17.8 kcal/Mol bei 298 K für 13) im wesentlichen durch die Aufpolarisierung der P-N Bindung und durch die Verschiebung des Protons, weniger durch eine Veränderung der Koordination am Phosphor und somit einer Änderung der gesamten Molekülstruktur verursacht wird.

Im Folgenden soll unter Hinzuziehen sämtlicher Ergebnisse ein Interpretationsversuch der temperaturabhängigen ^{31}P NMR Hochfeldeffekte vorgenommen werden.

Als Ansatzpunkt soll vorerst davon ausgegangen werden, daß das in 4.1 als Modellverbindung herangezogene unsubstituierte (1,3,2)-Benzoxaza-alkyldiphenylphospholin und die daran angestellten theoretischen Überlegungen auf die untersuchten (1,3,2)-Benzoxazaphospholine übertragbar sind. Dies wird sich als nur eingeschränkt zulässig erweisen. Die an der Modellverbindung eingeführte Numerierung der Liganden sei auf die untersuchten Verbindungen übertragen (1 = C_6H_5, 2 = C_6H_5, 3 = Alkyl, 4 = Stickstoff und 5 = Sauerstoff).

Ausgehend von dem Befund, daß das (1,3,2)-Benzoxazaphospholin 1 zumindest im Kristall trigonal bipyramidal koordiniert vorliegt [43], kann mit Hilfe des Element- und des Ringspannungseffektes sowie mit den energetischen Berechnungen am Modellphospholin festgelegt werden, welche Isomere wahrscheinlich begünstigt sind. Dies beschränkt sich auf Isomere, die auf dem vorderen oder hinteren Sechseck im topologischen Diagramm der Abbildung 23 liegen, bei denen also der Heterocyclus in jedem Fall axial-equatorial angeordnet ist. Die im Folgenden angestellten Überlegungen sind auf enantiomere Formen übertragbar.

Betrachtet man die Isomere 15 und $\overline{25}$, so unterscheiden sich diese durch die Stellung der Alkylgruppe in der Ebene der equatorialen Liganden, jedoch ist bei ^{31}P NMR Untersuchungen ein und dasselbe Resonanzsignal zu erwarten. Ein grundsätzlich anderes Verhalten ist aus spektroskopischer Sicht für das Isomer 35 anzunehmen. Da bekannt ist, daß bei pentavalenten Phosphorverbindungen (TBP) die axialen Bindungen länger sind als

die equatorialen, wird für den Phosphor im Isomer 35 eine andere chemische Verschiebung als im Isomer 15 bzw. $\overline{25}$ zu beobachten sein. Gestützt wird dies durch den Befund, daß (1,3,2)-Benzoxaza-triphenylphospholine das dem Isomer 35 zugeordnete Resonanzsignal bei Temperaturen unter 250 K nicht aufweisen. Sie zeigen zwischen 220 und 250 K nur ein einziges Hochfeldsignal. Dies ist damit zu erklären, daß zwar auch hier analog drei formal unterschiedliche Isomere (15,$\overline{25}$ und 35) existieren, diese sich jedoch spektroskopisch nicht unterscheiden. Zusammenfassend kann angenommen werden, daß der größere der beiden ^{31}P NMR Hochfeldresonanzsignale (C) von den (energetisch entarteten) Isomeren 15 und $\overline{25}$, der geringer populierte (D) vom Isomer 35 erzeugt wird.

Als nächst stabile Isomere sind 14,$\overline{24}$ und 34 zu werten. Die zu erwartende chemische Verschiebung der Isomeren $\overline{24}$ und 14 dürfte ähnlich der der Isomere 15 und $\overline{25}$ sein, während das Resonanzsignal von 34 sicherlich in der Nähe von 35 zu suchen ist. Beobachtungen an (1,3,2)-Benzoxaza-triphenylphospholinen stützen diese Vermutung mit dem Auftreten eines zusätzlichen Peaks, dessen chemische Verschiebung sehr ähnlich der der oben für denselben Verbindungstyp beschriebenen ist ($\Delta\nu$ = 7.3 Hz für 13).

Die obige Argumentation gestattet zwar noch keine absolut gesicherte Zuordnung der vier ^{31}P NMR Hochfeldresonanzsignale, die bei Temperaturen unterhalb 220 K bei sämtlichen untersuchten (1,3,2)-Benzoxaza-alkyldiphenylphospholinen beobachtet werden konnten, jedoch wird die These untermauert, daß das cyclische (1,3,2)-Benzoxazaphospholin verschieden koordiniert vorliegt (Permutationsisomere) und dementsprechend Resonanz-

signale verschiedener chemischer Verschiebung ergibt. Ebenso kann noch keine Aussage über mechanistische Prozesse gemacht werden.

Nachfolgend ist also die Frage zu klären, ob die zu beobachtende Dynamik zwischen den Permutationsisomeren über einen regulären oder einen irregulären Prozeß verläuft.

Betrachtet man die (2-Hydroxy-phenylimino)-alkyldiphenyl-phosphorane, bei denen die Berechnung der kinetischen Parameter sowohl der Tautomerie als auch des ^{31}P NMR Hochfeldeffektes möglich ist, so unterscheiden sich im Fall der Verbindungen 18 und 19 die Arrhenius Aktivierungsenergien um ungefähr 1o kcal/Mol :

18	$E_{A/B}$	= 22.2 +- o.6 kcal/Mol
	$E_{A/C}$	= 1o.4 +- 1.1 kcal/Mol
19	$E_{A/B}$	= 2o.8 +- o.6 kcal/Mol
	$E_{A/C}$	= 11.o +- o.5 kcal/Mol

Es ist leicht einzusehen, daß in obigem Vergleich die Werte der Tautomerie, ausgehend von einer cyclischen zur acyclischen Form (B ⟶ A) berücksichtigt werden müssen. Die Unterschiede werden noch deutlicher, wenn man die Lebensdauer der entsprechenden Spezies, hier B und C, betrachtet (Tabelle 12 und 13, eingerahmte Felder). Im Bereich experimentell realisierbarer Temperaturen ist die Dynamik des ^{31}P NMR Hochfeldeffektes wesentlich schneller als die der Tautomerie, die Lebensdauern der Spezies C sind um Zehnerpotenzen kleiner. Die für 998 K berechneten Lebensdauern zeigen jedoch, daß in anderen Temperaturbereichen beide Prozesse durchaus in Konkurrenz zueinander stehen können. Mit diesem Ergebnis kann also die Tautomerie als irregulärer Mechanismus zwischen den Permutationsisomeren für tiefe Temperaturen ausgeschlossen werden.

Tab. 12 : Lebensdauer τ_B des Moleküls B [a] in Abhängigkeit von der Temperatur

Nr.	198 K	298 K	998 K
13	$0.832\ 10^{+8}$	$0.397\ 10^{+1}$	$0.271\ 10^{-9}$
14	$0.674\ 10^{+9}$	$0.885\ 10^{+1}$	$0.100\ 10^{-9}$
15	$0.108\ 10^{+10}$	$0.942\ 10^{+1}$	$0.604\ 10^{-10}$
18	$0.852\ 10^{+8}$	0.501	$0.186\ 10^{-11}$
19	$0.183\ 10^{+8}$	0.366	$0.742\ 10^{-11}$
23	$0.129\ 10^{+9}$	$0.235\ 10^{+1}$	$0.419\ 10^{-10}$

Tab. 13 : Lebensdauer τ_C des Moleküls C [a] in Abhängigkeit von der Temperatur

Nr.	198 K	298 K	998 K
2	$0.993\ 10^{+1}$	$0.143\ 10^{-2}$	$0.666\ 10^{-8}$
3	$0.230\ 10^{+3}$	$0.162\ 10^{-3}$	$0.465\ 10^{-12}$
4	$0.520\ 10^{+2}$	$0.130\ 10^{-2}$	$0.531\ 10^{-9}$
6	$0.130\ 10^{+3}$	$0.514\ 10^{-3}$	$0.162\ 10^{-10}$
7	$0.232\ 10^{+3}$	$0.493\ 10^{-3}$	$0.656\ 10^{-11}$
8	$0.677\ 10^{+2}$	$0.831\ 10^{-3}$	$0.126\ 10^{-9}$
17	$0.124\ 10^{+3}$	$0.505\ 10^{-3}$	$0.166\ 10^{-10}$
18	$0.153\ 10^{+2}$	$0.208\ 10^{-2}$	$0.893\ 10^{-8}$
19	$0.287\ 10^{+2}$	$0.160\ 10^{-2}$	$0.358\ 10^{-8}$

a - Lebensdauer in sec

Erfolgt die Umkoordinierung der Liganden unter Erhaltung sämtlicher Bindungen, so bietet sich als regulärer Mechanismus neben anderen die Berry - Pseudorotation an. Darauf haben sich schon die Betrachtungen des letzten Abschnittes gestützt. Ein Ergebnis der von Holmes nachvollzogenen und der daraus resultierenden Überlegungen war, daß nicht, wie ursprünglich angenommen, der Austausch zwischen zwei Spezies erfolgt, sondern drei Permutationen synchron und gleichberechtigt ablaufen:

15 ⟶ 35 (15 und 35 energetisch nicht entartet)

$$\Delta G_H^{\ddagger} = 11.2 \text{ kcal/Mol}$$

$\overline{25}$ ⟶ 35 ($\overline{25}$ und 35 energetisch nicht entartet)

$$\Delta G_H^{\ddagger} = 11.2 \text{ kcal/Mol}$$

15 ⟶ $\overline{25}$ (15 und $\overline{25}$ energetisch entartet)

$$\Delta G_H^{\ddagger} = 11.2 \text{ kcal/Mol}$$

Geht man von dieser Tatsache aus, so beschreibt die Dynamik ein Gleichgewicht zwischen zwei energetisch entarteten isomeren Formen (größere Peak C) und einem davon verschiedenen Isomer (kleinere Peak D). Verfolgt man die oben getroffene Zuordnung, so liegt ein Gleichgewicht zwischen den Permutationsisomeren 15 sowie $\overline{25}$ und 35 vor.

Für den Fall, daß drei Moleküle am Austausch beteiligt sind, müssen unter anderem die in Tabelle 1o aufgeführten Aktivierungsparameter (Austausch D ⟶ C) Korrekturen unterworfen werden (Tabelle 14). Die überarbeiteten Werte finden sich in Tabelle 15. Trotz der Korrektur behält das Ergebnis, daß die Umorientierung der Liganden nicht über die Tautomerie erfolgt, seine volle Gültigkeit.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß der durch die in den Tabellen 1o und 15 aufgeführten Aktivierungsparameter

Tab. 14 : Korrekturfaktoren zur Berücksichtigung entarteter Zustände

Parameter	Korrekturfaktoren
k_C, τ_C, $E_{A/C}$, $E_{A/D}$, $\log(A_C)$, $\Delta G_C^{\ddagger}$, ΔH, $\Delta H_C^{\ddagger}$, $\Delta H_D^{\ddagger}$, $\Delta S_C^{\ddagger}$	unverändert
k_D	$\cdot 1/2$
τ_D	$\cdot 2$
$\log(A_D)$	$-\log(2)$
ΔG	$-RT\ln(2)$
$\Delta G_D^{\ddagger}$	$+RT\ln(2)$
ΔS	$+R\ln(2)$
$\Delta S_D^{\ddagger}$	$-R\ln(2)$

beschriebene Prozeß nach unserer Interpretation mit der Umorientierung des Alkylsubstituenten von equatorialer in axiale Position identisch ist.

Betrachtet man das Termschema in Abbildung 25 (andere Darstellung von Abbildung 24, gestrichelte Linie), so ist im Fall des Modellphospholins für die Permutation $15 \rightharpoonup 35$ eine Aktivierungsenergie $\Delta G_H^{\ddagger}$ von 11.2 kcal/Mol zu erwarten. Dies steht in guter Übereinstimmung mit dem Experiment ($E_{A/C}$ = 11.o kcal/Mol für 19). Für die Rückreaktion $35 \rightharpoonup 15$ weicht jedoch die experimentell ermittelte Aktivierungsenergie ($E_{A/D}$ = 1o.8 kcal/Mol für 19) empfindlich von dem theoretischen, allerdings auf die Modellverbindung bezogenen Wert ab ($\Delta G_H^{\ddagger}$ = 6.7 kcal/Mol).

Tab. 15 : Kinetische Parameter der (1,3,2)-Benzoxazaphospholin Permutationsisomerie unter Berücksichtigung entarteter Zustände für 2-4,6-8 und 17-19

Nr.	$E_{A/D}$ [a,b]	log(A_D)	τ_D [c]	$\Delta G_D^{\ddagger}$ [c,d]	$\Delta H_D^{\ddagger}$ [b]	$\Delta S_D^{\ddagger}$ [e]	r [f]	n [g]	ΔT [h]
2	1o.4 +-o.3	1o.9 +-o.3	3.3o	12.9 +-o.5	9.9 +-o.3	-1o.1 +-1.4	o.9966	15	7o
3	15.8 +-1.4	16.1 +-1.3	45.2	11.7 +-2.3	15.4 +-1.4	+12.4 +-6.o	o.9986	9	4o
4	12.1 +-o.9	12.6 +-o.7	12.4	12.8 +-1.4	11.6 +-o.9	- 4.o +-3.4	o.9981	9	4o
6	14.4 +-1.2	14.3 +-1.1	77.8	12.7 +-2.o	13.9 +-1.2	+ 4.o +-5.1	o.9987	1o	45
7	15.1 +-1.3	15.o +-1.2	99.8	12.5 +-2.1	14.6 +-1.3	+ 7.o +-5.4	o.9986	1o	45
8	14.1 +-2.1	14.1 +-1.8	49.6	12.6 +-3.3	13.6 +-2.1	+ 3.1 +-8.4	o.9984	9	55
17	14.2 +-1.3	14.2 +-1.2	57.6	12.6 +-2.1	13.7 +-1.3	+ 3.6 +-5.3	o.9977	12	6o
18	1o.5 +-1.1	11.1 +-1.o	6.46	13.2 +-1.7	1o.o +-1.1	-1o.8 +-4.5	o.9981	11	6o
19	1o.9 +-o.5	11.5 +-o.5	7.oo	13.1 +-o.8	1o.4 +-o.5	- 9.o +-2.2	o.9977	12	55

a - h wie in Tabelle 1o

Diese Tatsache nötigt zu einer kritischen Betrachtung der für das unsubstituierte (1,3,2)-Benzoxazaphospholin (Modellverbindung) erhaltenen Energiewerte. Zieht man die relativen Konformationsenergien (Holmes) der Isomere 15 und 35 hinzu, so ist nach der Boltzmann - Statistik der dem Isomer 35 zugeschriebene Term nur zu o.oo5 % besetzt, was eine Beobachtung im Kernresonanzexperiment ausschließt. Die experimentellen Befunde scheinen dazu im Widerspruch zu stehen, sind bei dem jetzigen Kenntnisstand jedoch nicht anders als oben ausgeführt zu interpretieren.

Ein möglicher Grund für den Widerspruch kann unter Umständen darin gesucht werden, daß die untersuchten Verbindungen im Gegensatz zu dem herangezogenen Modellphospholin im benzoiden System mit sterisch anspruchsvollen Substituenten besetzt sind. Dabei scheint die raumausfüllende tert.-Butylgruppe (in 3-Stellung) in starker Wechselwirkung mit den freien phosphorständigen Liganden zu stehen (Abbildung 25). Im Fall des Isomeren 15($\overline{25}$) behindern sich die equatoriale P-Alkylgruppe und die tert.-Butylgruppe empfindlich, was in Versuchen mit Molekülbaukästen gut sichtbar wird. Die nach Holmes berechnete relative Konformationsenergie erscheint also für das Isomer 15($\overline{25}$) als zu niedrig und wäre in dem Termschema höher einzustufen. Dies ist rein qualitativ in der Abbildung 25 mit den Pfeilen angedeutet. Liegen dagegen die beiden Phenylreste equatorial angeordnet, so kann die sterische Beanspruchung der tert.-Butylgruppe durch ein Verdrehen der Phenylgruppen um die P-Aromaten Bindung in eine günstige Position kompensiert werden. Deshalb könnte die Gesamtenergiebilanz des Isomeren 35 mit der an sich ungünstigen Stellung der P-Alkylgruppe in axialer Position durch eine günstige Anordnung der beiden equatorialen Liganden

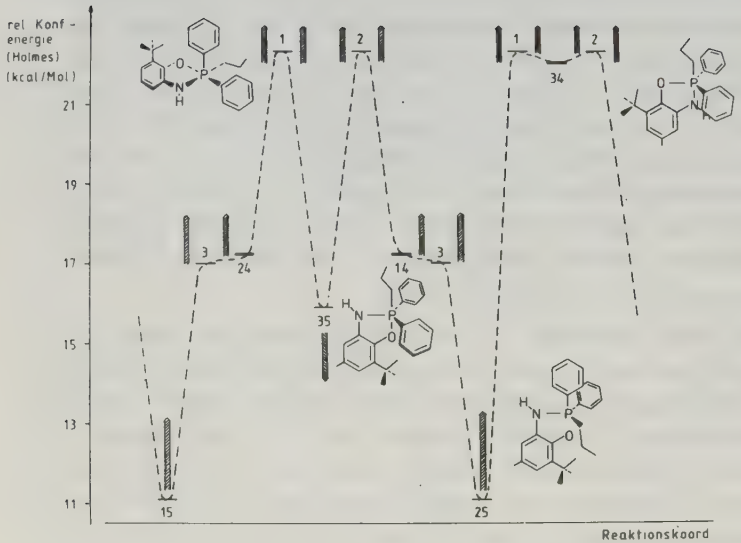


Abb. 25 : Termschema der (1,3,2)-Benzoxazaphospholin Permutationsisomerie unter Berücksichtigung sterischer Hinderung

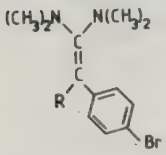
und der tert.-Butylgruppe positiv beeinflußt werden. Es ist anzunehmen, daß die für die Isomere $1\overset{4}{,}\overline{24}$ und $3\overset{4}{,}$, aber auch für die quadratisch pyramidalen Isomere 1,2 und 3 berechneten relativen Konformationsenergien (Holmes) die entsprechenden Isomere der untersuchten Verbindungen relativ gut beschreiben, da eine sterische Wechselwirkung mit dem tert.-Butylsubstituenten ausgeschlossen werden kann (Abbildung 25). Zusätzlich ist

zu vermuten, daß durch die sterisch anspruchsvolle Substitution des benzoiden Systems die Beweglichkeit des Moleküls gehindert ist und deshalb bei Umorientierung der Liganden unter Umständen vor Erreichen des nach Berry postulierten quadratisch pyramidalen Übergangszustandes (1,2 und 3) zusätzliche Aktivierungsbarrieren überwunden werden müssen.

Die Überprüfung der obigen Überlegungen, also eine Suche nach den Gründen, warum sich die theoretischen Modellüberlegungen nur teilweise mit den experimentellen Ergebnissen in Deckung bringen lassen, muß späteren Untersuchungen überlassen bleiben.

Abschließend sei noch auf das Problem eingegangen, daß die miteinander verglichenen Aktivierungsparameter der Tautomerie und der Permutationsisomerie in verschiedenen Lösungsmitteln ermittelt wurden. Die Bestimmung aller Parameter in ein und demselben Solvens ist aus experimentellen Gründen nicht zu verwirklichen. Zu einer Abschätzung des Lösungsmitteleinflusses auf vergleichbare dynamische Prozesse stehen aus der Literatur nur wenige Untersuchungen zur Verfügung (Tabelle 16). Nimmt man die molare Anregungsenergie E_T [46] als Maß für die Solvenspolarität, so muß auf Grund der in Tabelle 16 aufgeführten Werte davon ausgegangen werden, daß der Übergang von einem polaren zu einem unpolaren Lösungsmittel eine Änderung der Aktivierungsenergien bewirkt. Dabei scheinen in polaren Solventien höhere Aktivierungsenergien notwendig zu sein. Für die in Tabelle 16 zitierten Berry - Pseudorotationen an Phosphoranen [44] liegt die maximale Abweichung in der Aktivierungsenergie bei hohem Polaritätsunterschied der Lösungsmittel (ΔE_T = 12.1 kcal/Mol) bei ΔE_A = 2.4 kcal/Mol. Betrachtet man nun die molaren Anregungsenergien für Pyridin (E_T = 4o.2 kcal/Mol) und Aceton

Tab. 16 : Lösungsmittelabhängigkeit der Arrhenius Aktivierungsenergie

Substanzklasse Verbindung Mechanismus	Solvens	E_T [46] (kcal/Mol)	E_A (kcal/Mol)	Lit.
Ketenaminale	CD_3CN	46.o	16.7 +-o.6	44
	C_6D_5Br	37.5	15.7 +-o.7	
Rotation um Doppelbindung				
Phosphorane	CD_3CN	46.o	14.1 +-o.6	45
$(CF_3)_3CH_3P(N(CH_3)_2)_2$	$C_6D_5CD_3$	33.9	11.7 +-o.4	
$(CF_3)_3CH_3PSCH_3$	CD_2Cl_2	41.1	18.8 +-o.7	45
	c-C_6D_{12}	31.2	16.8 +-o.5	
Berry - Pseudorot.	CD_2Cl_2 + c-C_6D_{12}		16.8 +-o.3	

(E_T = 42.2 kcal/Mol), so wären bei praktisch gleicher Solvenspolarität nur geringfügig unterschiedliche Energiewerte für die Tautomerie und die Permutationsisomerie zu erwarten. Dieser relativ geringe Einfluß des Lösungsmittels auf das permutierende Molekül zeigt sich auch in den betragsmäßig relativ niedrigen Aktivierungs-

entropien. Auf Grund der schwachen Wechselwirkung mit dem Solvens ist es denkbar, daß die Bewegung des Moleküls im Lösungsmittelkäfig abläuft.

Im Fall der Tautomerie ist jedoch neben der Solvenspolarität die unterschiedliche Basizität von Pyridin und Aceton zu berücksichtigen. Inwieweit das wandernde Proton Wechselwirkungen mit dem Solvens eingeht, ist schwer abzuschätzen. Sollte die Tautomerie im Gegensatz zur Permutationsisomerie nicht im Lösungsmittelkäfig ablaufen, was auf Grund der Lösungsmittelabhängigkeit des Cyclisierungsgrades anzunehmen ist, scheint Pyridin die Dissoziation des phenolischen Protons zu begünstigen. Dies würde wiederum die Ausbildung eines polaren Übergangszustandes fördern und letztendlich würde daraus eine niedrigere Aktivierungsenergie als in Aceton resultieren.

5.o Zusammenfassung

Zwei noch nicht untersuchte dynamische Effekte, die an (2-Hydroxy-phenylimino)-triphenyl- und -alkyl-diphenylphosphoranen beobachtet werden, machten die Synthese von zur Aufklärung der Mechanismen geeigneten (2-Hydroxy-phenylimino)phosphoranen notwendig.

Die Untersuchung des ersten Effektes, der (2-Hydroxy-phenylimino)phosphoran - (1,3,2)-Benzoxazaphospholin Tautomerie, gestaltete sich schwierig, da das Tautomeriegleichgewicht eine ausgeprägte Temperatur-, Lösungsmittel- und Substituentenabhängigkeit zeigt. Zusätzliche einschränkende Anforderungen der dynamischen ^{1}H NMR Spektroskopie und der Linienformanalyse an die Lage und die Temperaturabhängigkeit des Tautomeriegleichgewichtes ließen der Synthese geeigneter Verbindungen wenig Spielraum.

Bei der mehrstufigen Synthese der (2-Hydroxy-phenylimino)-phosphorane konnte die bisher kaum bearbeitete und von anderen Phenolen abweichende Chemie des 2-tert.-Butylphenols um eine elegante Methode zur Friedel-Crafts Alkylierung mit Diphenylcarbinolen erweitert werden. Die Ausbeuten zwischen 62 und 96 % liegen für Kernalkylierungen außergewöhnlich hoch.

Nach Nitrierung der Phenole und Reduktion der Nitroverbindungen zu Aminophenolen konnte eine Reihe erstmalig dargestellter (2-Hydroxy-phenylimino)-phosphorane durch Umsetzung mit Dihalogentriphenyl- und -alkyldiphenylphosphoranen synthetisiert werden. Sämtliche Verbindungen wurden mit Infrarot-, massenspektrometrischen, Elektronenspinresonanz sowie

Kernresonanz (^{1}H, ^{13}C und ^{31}P) Untersuchungen eindeutig identifiziert.

Im Rahmen der Bestimmung der thermodynamischen Parameter hatten umfangreiche Phosphorresonanzuntersuchungen an phenolseitig verschiedenartig substituierten (2-Hydroxyphenylimino)phosphoranen zum Ergebnis, daß neben schon bekannten elektronischen insbesondere sterische Effekte die Lage des Tautomeriegleichgewichtes bestimmen. Als für einen hohen Cyclisierungsgrad ausschlaggebend hat sich die sterische Beanspruchung des Substituenten in ortho-Stellung zur Hydroxylgruppe erwiesen.

Für die Tautomerie vom cyclischen (1,3,2)-Benzoxazaphospholin zum acyclischen (2-Hydroxy-phenylimino)-phosphoran unter Lösen der Phosphor-Sauerstoff Bindung, Wanderung des Protons und Umkoordinierung des Phosphors von penta- zu tetravalenter Form konnten mit Hilfe von ^{1}H DNMR Untersuchungen und sich anschließender Linienformanalyse an sechs (3-tert.-Butyl-2-hydroxyphenylimino)phosphoranen Arrhenius Aktivierungsenergien zwischen 19.8 und 22.2 kcal/Mol berechnet werden.

Die kinetischen Parameter der Tautomerie dienten zur Untersuchung und Interpretation dynamischer ^{31}P NMR Hochfeldeffekte, die an (1,3,2)-Benzoxazaphospholinen, den zu (2-Hydroxy-phenylimino)phosphoranen tautomeren Formen, beobachtet werden können.

Als gesichert kann angesehen werden, daß die bei tiefen Temperaturen (< 25o K) zu registrierenden ^{31}P NMR Hochfeldsignale Permutationsisomeren zugeordnet und die dynamischen Effekte auf den Austausch zwischen definierten Permutationsisomeren zurückgeführt werden können. Allerdings gestaltet sich eine Zuordnung der bei Temperaturen unter 22o K zu beobachtenden ^{31}P NMR Hochfeldsignale als schwierig.

Die an neun verschiedenartig substituierten Verbindungen mit Hilfe von in dieser Form erstmalig durchgeführten dynamischen ^{31}P NMR Untersuchungen mit dem zentralen Phosphor als Sonde dienenden Reaktionszentrum und nachfolgender Linienformanalyse ermittelten Arrhenius Aktivierungsenergien liegen zwischen 1o.4 und 16.6 kcal/Mol.

An zwei (2-Hydroxy-phenylimino)-alkyldiphenylphosphoranen können die Aktivierungsenergien sowohl für die Tautomerie als auch für die Permutationsisomerie bestimmt werden. Sie unterscheiden sich um circa 1o kcal/Mol (E_A). Bei tiefen Temperaturen differieren zudem die Lebensdauern der Tautomere und der Permutationsisomere deutlich ($\tau_{Taut.} \sim 1o^8$ sec und $\tau_{Perm.} \sim 1o^2$ sec bei 198 K).
Dieses Ergebnis schließt die Umorientierung der Liganden am trigonal bipyramidalen Phosphor über die (2-Hydroxy-phenylimino)phosphoran - (1,3,2)-Benzoxazaphospholin Tautomerie als denkbaren alternativen irregulären Mechanismus bei tiefen Temperaturen aus. Vielmehr lassen die berechneten Aktivierungsenergien als Mechanismus für die Dynamik zwischen den isomeren Formen die Berry - Pseudorotation als wahrscheinlich erscheinen.

B EXPERIMENTELLER TEIL

1.0 Allgemeines

1.1 Aufnahme der Spektren

IR

Perkin - Elmer IR Spektrophotometer 221
Beckmann IR Spektrophotometer 8

Massenspektren

AEI MS-9 Massenspektrometer bei einem Normalauflösungsvermögen von circa 3000 und 70 eV Elektronenenergie

ESR

Varian E 12 bei einer Magnetfeldmodulation von 100 kHz in Verbindung mit der Dateneinheit S 122.
Für die Aufnahme und Simulation der ESR Spektren danke ich Herrn P. Schuler.

NMR

^{1}H Bruker WP 80 bei 80 MHz PFT Betrieb
Bruker HFX 90 Multikernspektrometer und
Bruker WH 90 bei 90 MHz PFT Betrieb
Spektrenbreite 1200 Hz, digitale Auflösung 0.15 Hz pro Datenpunkt

^{31}P Bruker HFX 90 Multikernspektrometer bei 36.44 MHz PFT Betrieb, ^{1}H Breitbandentkopplung, Spektrenbreite 6024 Hz, digitale Auflösung 0.75 Hz pro Datenpunkt

^{13}C Bruker WP 80 bei 20.12 MHz PFT Betrieb, Spektrenbreite 4690 Hz, digitale Auflösung 0.59 Hz pro Datenpunkt
Bruker HFX 90 Multikernspektrometer bei 22.63 MHz PFT Betrieb, Spektrenbreite 6024 Hz, digitale Auflösung 0.75 Hz pro Datenpunkt

Für die Betreuung danke ich Herrn Dr. H.U. Siehl herzlich.

EDV

Die Computersimulationen wurden am Zentrum für Datenverarbeitung der Universität Tübingen auf einer CDC 33oo und einer TR 44o durchgeführt.

Elementaranalysen

Die CHN - Elementaranalysen wurden am Mikroanalytischen Laboratorium des Chemischen Institutes der Universität Tübingen durchgeführt.
Für die Durchführung der Elementaranalysen danke ich Herrn H.J. Wurmstich.
Die ^{31}P - Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Laboratorium Pascher, Bonn im Auftrag durchgeführt.

Die mit Hilfe einer Schmelzpunktapparatur nach Dr. Tottoli ermittelten Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die Ausbeuten beziehen sich, falls nicht anders angegeben auf die Rohprodukte.

1.2 Durchführung der Messungen

1.2.1 Durchführung der ESR Messungen

Sämtliche ESR Messungen wurden unter Reinstickstoff durchgeführt. Die Darstellung aller Aroxyle erfolgte durch Oxidation der (2-Hydroxy-phenylimino)phosphorane mit PbO_2. Die g-Faktoren wurden durch Relativmessungen unter Verwendung eines Doppelhohlraumresonators und des 4-tert.-Butoxy-2,6-di-tert.-butylphenoxyls (g = 2.oo4627 in Benzol) als Standard ermittelt.

1.2.2 Durchführung der NMR Messungen

Sämtliche ^{1}H und ^{13}C NMR Messungen wurden mit TMS als internem Standard durchgeführt. Bei den ^{31}P NMR Untersuchungen fanden Phosphorsäure (H_3PO_4 in D_2O)

für Hochtemperaturmessungen und Trimethylphosphat (TMP in Aceton-d_6) für Tieftemperaturmessungen als externer Standard Verwendung.
Die Temperierung der Proben erfolgte im für alle Messungen konstanten Stickstoffstrom. Die Temperaturkontrolle wurde für ^{1}H NMR im Hochtemperaturfall mit einem externen Ethylenglykolstandard [47,48], im Tieftemperaturfall mit einem externen Methanolstandard [47,48] durchgeführt. Ebenso wie für alle ^{31}P NMR Messungen wurde ein elektronischer Meßfühler zur Temperaturbestimmung am Ort der Probe mit gutem Erfolg angewendet. Die flächenbezogene Auswertung aller NMR Spektren wurde nach der Kompensationsmethode mit einem Planimeter der Fa. Ott vorgenommen.

2.o Darstellung der Ausgangsverbindungen

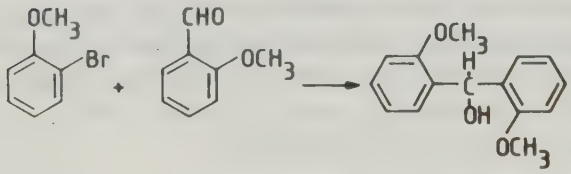
Käuflich erworben wurden 2-Bromanisol, 2-tert.-Butylphenol, 3-tert.-Butylphenol, 4-tert.-Butylphenol, Hexachlorethan, 4-Hydroxybiphenyl, 2-Methoxybenzaldehyd, Methyldiphenylphosphin, Triphenylcarbinol, Diphenylcarbinol, und Triphenylphosphin. Für die Überlassung von Ethyldiphenylphosphin, Diphenylpropylphosphin und Butyldiphenylphosphin danke ich Herrn R. Haller.

2.1 Carbinole

Für die Überlassung von Di(4-methoxyphenyl)carbinol [49] danke ich Herrn H. Kalbacher.

2.1.1 Darstellung von Di(2-methoxyphenyl)carbinol

Die Darstellung von Di(2-methoxyphenyl)carbinol gelingt analog der Darstellung von Di(3-methoxyphenyl)carbinol [50] über die entsprechende Grignardverbindung aus 2- Bromanisol in absolutem Ether [51].



Bemerkt werden muß, daß die Umsetzung in reichlich absolutem Ether vorgenommen werden sollte. Es wird umkristallisiert aus Petrolether 60/90.

Ausbeute : 91% Fp : 84 - 85 °C

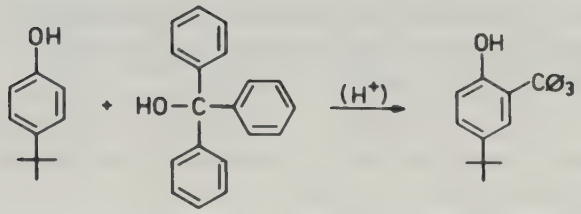
Massenspektrum : M^+ 244

$C_{15}H_{16}O_3$ (244.24) ber: C 73.75% H 6.60%

gef: C 74.12% H 6.58%

2.2 Phenole

2.2.1 Darstellung von 4-tert.-Butyl-2-(triphenylmethyl)phenol (24) [52]



(24)

Zu 4o g 4-tert.-Butylphenol (o.27 Mol) in 4oo ml Eisessig werden 4o g Triphenylcarbinol (o.15 Mol) gegeben. Um vollständiges Lösen zu erreichen wird erhitzt. Nach Abkühlen werden 64 g H_2SO_4 (konz.) zugegeben. Nach 6o Tagen kristallisiert das 4-tert.-Butyl-2-(triphenylmethyl)phenol (24) aus. Man kristallisiert aus Methanol/Wasser um.

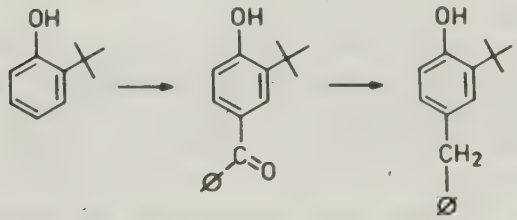
Ausbeute : 33% der Theorie 15o% der Literatur
Fp : 146 - 148 °C Fp_{Lit} : 147 - 148 °C

2.2.2 Versuche zur Darstellung von 4-Benzyl-2-tert.-butylphenol (25)

Die Darstellung von 25 analog der oben beschriebenen Friedel-Craft-Alkylierung mit Benzylalkohol in Eisessig / H_2SO_4 (konz.) [53] führte zu keinem Ergebnis.

Ebenso erhält man bei der Umsetzung von 2-tert.-Butylphenol mit Benzylchlorid (4h auf 15o °C) analog der Darstellung von 4-Benzylphenol [54] nicht identifizierbare harzartige Produkte [55]. Die Umsetzung der gleichen Edukte mit Zinkchlorid als Katalysator analog der Darstellung von 4-Benzylphenol [56] bei 9o °C führt zur Bildung von 2,4-Dibenzyl-6-tert.-butylphenol. Bei Durchführung der Reaktion bei Raumtemperatur erhält man ein Substanzgemisch, das sich auch bei schonender destillativer Aufarbeitung zersetzt.

Es wurde deshalb versucht, einen anderen Syntheseweg zu finden. Dabei bot sich die Reduktion von 4-Benzoyl-2-tert.-butylphenol (26) mit Lithiumaluminiumhydrid zu 4-Benzyl-2-tert.-butylphenol (25) an.

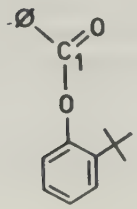


(26) (25)

Die analoge Reduktion von 4-Benzoyl-2,6-ditert.-butylphenol (27) zu 4-Benzyl-2,6-ditert.-butylphenol läuft unter quantitativer Umsetzung ab [57]. Zudem erschien die Darstellung von 26 vorteilhaft, da sich die Carbonylgruppe auf Grund ihrer hohen Reaktivität für weitere Umsetzungen anbietet.

Da die von Matsuura et al. vorgeschlagene photochemische De-tert.-Butylierung [58,59] von 27 die Darstellung von 26 in nur geringen Mengen und Ausbeuten erlaubt, wurde versucht 26 analog der Synthese von 27 darzustellen [60]. Dabei wird 2,6-Ditert.-butylphenol und Benzoylchlorid im Überschuß mit Aluminiumchlorid als Katalysator umgesetzt. Durch massenspektrometrische, IR und NMR Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, daß

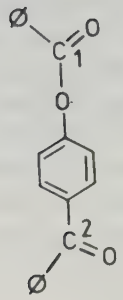
- bei Benzoylchlorid im Überschuß als Hauptprodukt 2-tert.-Butylbenzoat (28)



(28)

gebildet wird. Das IR Spektrum zeigt keine phenolische OH Schwingung, das Massenspektrum einen Molekularpeak der Masse m/e 254 und das ^{13}C NMR Spektrum neben anderen einen Peak bei 165.4 ppm. Dieser kann dem C_1 Atom zugeordnet werden (Vergleichswert für Benzoesäuremethylester 166.8 ppm).

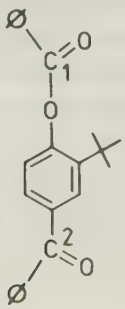
- bei Überschuß von $AlCl_3$ (60 °C) konnte eine Abspaltung der tert.-Butylgruppe unter Bildung von 4-Benzoylphenylbenzoat (29)



(29)

beobachtet werden (keine OH Bande im IR Spektrum, MS Molekularpeak m/e 3o2, Zuordnung ^{13}C NMR C_1 = 164.5 ppm, C_2 = 195.4 ppm, keine Signale der tert.-Butylgruppe).

Setzt man statt $AlCl_3$ Zinkchlorid als schwächeren Katalysator ein, so konnte in keinem Fall die Abspaltung der tert.-Butylgruppe beobachtet werden. Bei der Umsetzung bei Raumtemperatur bildet sich ein Gemisch aus 28 und 2-tert.-Butyl-4-benzoylphenylbenzoat (3o),



(30)

das durch fraktionierte Kristallisation isoliert werden konnte. Die Verbindung 3o zeigt im IR Spektrum keine OH Bande und einen Molekularpeak der Masse m/e 358. Die beiden Resonanzsignale des ^{13}C NMR Spektrums bei 159.6 ppm und 197.o ppm können den C_1 und C_2 Kohlenstoffen zugeordnet werden.

Begünstigt man die als Nebenreaktion zur Friedel-Crafts-Acylierung ablaufende Fries-Verschiebung [61] durch Wahl von Nitrobenzol als Lösungsmittel [62,63], so erhält man keine einheitlichen Reaktionsprodukte.

Da auf Grund der oben geschilderten Schwierigkeiten die Synthese von 26 nicht möglich war, mußte auf die Darstellung von 25 verzichtet werden. Wichtig erscheint jedoch, daß im Fall der Friedel-Crafts-Acylierung von 2-tert.-Butylphenol die Verwendung von Aluminiumchlorid in molaren Mengen, wie in der Literatur [61-63] für das unsubstituierte Phenol vorgeschlagen, zur Abspaltung der tert.-Butylgruppe führt.

2.2.3 Darstellung von 2-tert.-Butyl-4-(diphenylmethyl)phenol (31)

Analog der Synthese von 2,6-Ditert.-butyl-4-(diphenylmethyl)phenol [6o,64,65] wurde versucht, ausgehend von 2-tert.-Butylphenol und Diphenylcarbinol in Eisessig mit konzentrierter Schwefelsäure als Katalysator das Phenol 31 darzustellen. Jedoch kann auch nach 3oo Tagen kein Auskristallisieren der gewünschten Verbindung beobachtet werden.

Versuche,das anfallende Reaktionsgemisch, nach Ausethern des Eisessig / H_2SO_4 Reaktionsmediums, Neutralisieren, Waschen und Trocknen, mit Hilfe von Wasserdampfdestillation und Säulentrennungen verschiedener

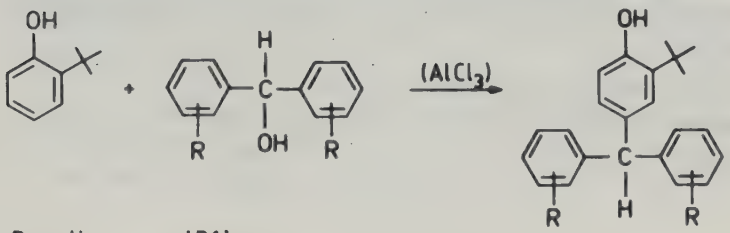
Art [66] aufzuarbeiten, waren nicht erfolgreich. Ebenso führte das Verfahren nach Claisen [67] unter Abtrennung der Phenolate zu keinem Ergebnis.

Überschichtet man das Reaktionsgemisch mit Petrolether 6o/9o, so beginnt sich nach 1o-1oo Tagen ein amorpher Festkörper zu bilden. Dieser besteht im wesentlichen aus mit 2-tert.-Butylphenol verunreinigtem 2-tert.-Butyl-4-(diphenylmethyl)phenol 31. Selbst durch häufiges Umkristallisieren gelingt die Abtrennung des Ausgangsphenols nicht und die maximalen Ausbeuten an 31 liegen bei circa 2o%. Variation von Temperatur und Molverhältnis der Edukte führen zu keiner Erhöhung der Ausbeuten. Das Kristallisationsverhalten von 31 ist unter allen gewählten Bedingungen stark gestört.

Andere Synthesewege analog der Umsetzung von Benzophenon zu z.B. 2-Isopropyl-4-(diphenylmethyl)-5-methylphenol über Grignardverbindungen [68] oder die Umsetzung von 2-tert.-Butylphenol und Chlordiphenylmethan in Gegenwart von Zinkchlorid als Katalysator führten zu keinem Ergebnis.

Anstoß für die unten beschriebene erfolgreiche Synthese von 31 und ähnlichen Phenolen gaben Arbeiten von Huston et al. , die sich mit der Kondensation von Diphenylalkylcarbinolen [69], Trialkylcarbinolen [7o] und sekundären aliphatischen Alkoholen [71] mit Phenol in der Gegenwart von geringen Mengen von Aluminiumchlorid befassen. Sämtliche beschriebene Umsetzungen mit festen Carbinolen werden in Petrolether bei Phenolüberschuß durchgeführt. Da sich die hier eingesetzten Carbinole nur schlecht in Petrolether lösen, wurde absoluter Ether verwendet. Als beste Reaktionstemperatur erwies sich für die Synthese von 31 3o °C. Die Ausbeute von 62% liegt auch im Fall des nach der selben Vorschrift

synthetisierten 2-tert.-Butyl-4-(di(4-methoxyphenyl)-methyl)phenols (32) und des 2-tert.-Butyl-4-(di(2-methoxy-phenyl)methyl)phenols (33) mit 84% und 96% außerordentlich hoch.



R = -H (31)
= -2-OCH_3 (32)
= -4-OCH_3 (33)

Es ist jedoch zu bemerken, daß im Gegensatz zu den beiden letzten Phenolen 32 und 33 die Verbindung 31 ein trotz Animpfen teilweise stark gehemmtes Kristallisationsverhalten aufweist (1-3o Tage).

Darstellung von 2-tert.-Butyl-4-(diphenylmethyl)phenol (31)

In einem 5oo ml Weithalskolben mit Magnetrührer werden 23 g Diphenylcarbinol (o.125 Mol) in 2oo ml absolutem Ether gelöst. 27.5 g 2-tert.-Butylphenol (o.185 Mol) werden zugefügt. Bei 3o °C werden vorsichtig unter Rühren innerhalb eines Zeitraumes von zwei Stunden 8.5 g Aluminiumchlorid (wasserfrei, o.o5 Mol) zugegeben. Bei Zugabe des Katalysators wechselt die Farbe der Lösung kurzzeitig von gelblich nach dunkelrot und etwas HCl entweicht. Man rührt zwei Stunden bei 3o °C und einen Tag bei Raumtemperatur nach. Zur Zerstörung des Aluminiumchloridkomplexes wird auf Eis / Wasser geschüttet. Nach dreimaligem Ausethern wird die etherische Phase dreimal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-

lösung, anschließend dreimal mit Wasser ausgeschüttelt. Die Etherphase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Das zurückbleibende Öl wird mit warmem Petrolether 6o/9o überschichtet. Das langsam auskristallisierende 2-tert.-Butyl-4-(diphenylmethyl)phenol wird aus Petrolether 6o/9o umkristallisiert.

Ausbeute bezogen auf Diphenylcarbinol : 62%
Massenspektrum : M^+ 316 Fp : 124 - 126 °C
$C_{23}H_{24}O$ (316.44) ber: C 87.3o% H 7.64%
gef: C 88.88% H 7.34%

2.2.4 Darstellung von 2-tert.-Butyl-4-(di(2-methoxyphenyl)methyl)phenol (32)

Die Umsetzung wird wie für das Phenol 31 beschrieben durchgeführt. Bei der Aufarbeitung wird hier auf ein mit etwas konzentrierter Salzsäure versetztes Eis / Wasser Gemisch gegeben. Nach Ausethern, Neutralstellen, Waschen und Trocknen wird die Etherphase eingeengt und die verbleibende Lösung mit Petrolether 6o/9o versetzt. Der sich sofort bildende Niederschlag wird abgesaugt. Die Reinigung erfolgt durch wiederholtes Aufnehmen in Ether und anschließendem Ausfällen mit Petrolether.

Ausbeute bezogen auf Di(2-methoxyphenyl)carbinol : 84%
Massenspektrum : M^+ 376 Fp : 172 173 °C
$C_{25}H_{28}O_3$ (376.5o) ber: C 79.76% H 7.5o%
gef: C 8o.o7% H 7.64%

2.2.5 Darstellung von 2-tert.-Butyl-4-(di(4-methoxyphenyl)methyl)phenol (33)

Die Darstellung erfolgt analog der Synthese von 31, wird jedoch bei Raumtemperatur durchgeführt und es wird drei Tage nachgerührt. Umkristallisiert wird aus Petrolether 60/90.

Ausbeute bezogen auf Di(4-methoxyphenyl)carbinol : 96%
Massenspektrum : M^+ 376 Fp : 185 - 187 °C
$C_{25}H_{28}O_3$ (376.50) ber: C 79.76% H 7.50%
gef: C 79.87% H 7.83%

2.3 Nitrophenole

2.3.1 Darstellung von 4-tert.-Butyl-2-nitrophenol [72]

Zu einer Lösung von 30 g 4-tert.-Butylphenol (0.2 Mol) in 60 ml Benzol werden während einem Zeitraum von drei Stunden bei 15 °C eine Mischung von 17 ml konzentrierter Salpetersäure in 50 ml H_2O zugetropft. Nach einer Stunde nachrühren wird auf Eis / Wasser gegeben und die Benzolschicht abgetrennt. Es wird dreimal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und anschließend mit Wasser ausgeschüttelt. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man durch Vakuumdestillation 26 g 4-tert.-Butyl-2-nitrophenol (0.13 Mol, b_{15} 136 - 137 °C).

Ausbeute : 39% der Theorie 75% der Literatur

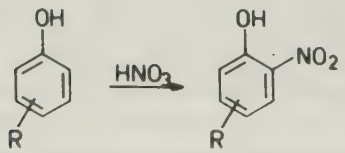
2.3.2 Darstellung von 3-tert.-Butyl-6-nitrophenol [73]

57 g 3-tert.-Butylphenol (o.38 Mol) in 35 ml Eisessig werden im Kältebad (-35 °C Badtemperatur) langsam mit 16 ml rauchender Salpetersäure (o.38 Mol) in 1oo ml Eisessig versetzt, so daß 5 °C nicht überschritten werden. Die Lösung wird dann auf Eis / Wasser gegeben und die ölige Schicht durch Extraktion mit Methylenchlorid abgetrennt. Vakuumdestillation ergibt 27.9 g 3-tert.-Butyl-6-nitrophenol (o.14 Mol, b_{1o} 14o °C)

Ausbeute : 37% der Theorie 87% der Literatur

2.3.3 Darstellung der übrigen Nitrophenole

Die verbleibenden Nitrierungen wurden nach einem von Baroni und Kleinau [74] vorgeschlagenen und von H.B. Stegmann et al. [75] mit gutem Erfolg angewendeten Syntheseverfahren durchgeführt. Unter schonenden Bedingungen wird die Umsetzung in Chloroform vorgenommen.



In guten Ausbeuten wurde das auch andersweitig beschriebene 2-Nitro-4-phenylphenol [76] und die erstmalig synthetisierten 4-tert.-Butyl-2-nitro-6-(triphenylmethyl)-phenol (34), 2-tert.-Butyl-6-nitro-4-(diphenylmethyl)-phenol (35), 2-tert.-Butyl-6-nitro-4-(di(2-methoxyphenyl)-

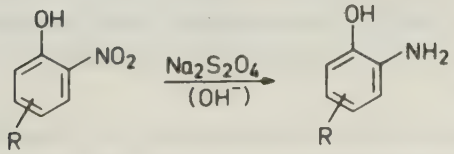
methyl)phenol (36) und 2-tert.-Butyl-6-nitro-4-(di(4-methoxyphenyl)methyl)phenol (37) dargestellt. Die analytischen Daten der Nitrophenole 34 - 37 sind in Tabelle 17 zu finden.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Nitrophenole 34 - 37

o.o57 Mol Phenol werden in 6oo ml Chloroform gelöst und bei 3 °C werden 17.5 ml konzentrierter Salpetersäure langsam zugetropft. Danach wird eine Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt, viermal mit Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man eine rot-gelbe Kristallmasse, die mit einigen ml Ethanol versetzt wird. Man läßt stehen. Zumeist kristallisiert die Nitroverbindung sofort aus. Es wird aus Ethanol umkristallisiert.

2.4 Aminophenole

Sämtliche Aminophenole wurden durch Reduktion der entsprechenden Nitrophenole mit Natriumdithionit in wässrig-alkalischer Lösung dargestellt [3o,77].



Nach der untenstehenden allgemeinen Vorschrift wurden die bekannten Aminophenole 2-Amino-4-tert.-butylphenol [78], 2-Amino-5-tert.-butylphenol [79] und 2-Amino-4-phenylphenol [76] synthetisiert. Ebenso wurden die Aminophenole 2-Amino-4-tert.-butyl-6-(triphenylmethyl)phenol (38), 2-Amino-6-tert.-butyl-4-(diphenylmethyl)phenol (39), 2-Amino-6-tert.-butyl-4-(di(2-methoxyphenyl)methyl)-phenol (40) und 2-Amino-6-tert.-butyl-4-(di(4-methoxyphenyl)methyl)phenol (41) erstmalig dargestellt. Die analytischen Daten der Aminophenole 38 - 41 sind in Tabelle 17 aufgeführt.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Aminophenole 38 - 41

o.3 Mol der Nitroverbindung werden unter Stickstoff in einem Liter Ethanol bei 8o °C gelöst. Man gibt ca. 1oo ml Wasser dazu. Die Reduktion des Nitrophenols erfolgt unter Rühren durch langsames Zutropfen von 2o g Natriumdithionit in 35o ml H_2O, versetzt mit 6 ml 5n Natronlauge. Die Reaktionslösung sollte einen pH von >6 haben. Sollte sich die Lösung nicht vollständig entfärben, so wird noch etwas Natriumdithionit in fester Form zugegeben. Nach einer Stunde Nachrühren läßt man abkühlen und stellt einige Zeit kalt. Um das Auskristallisieren des Aminophenols zu beschleunigen, kann noch etwas mit Stickstoff gespültes Wasser zugegeben werden. Man saugt das Aminophenol ab und wäscht mit reichlich Wasser. Man trocknet nach Spülen mit Schutzgas in der Trockenpistole im Vakuum bei 6o °C und o.1 Torr.

Die Aminophenole fallen analysenrein an, was jedoch nur bei Umsetzung reinster Nitroverbindungen der Fall ist. Das Aminophenol 4o wird nach dem Abkühlen der Reaktionslösung durch Ausfällen mit reichlich N_2 gespültem (!)

Tab. 17 : Analytische Daten der Nitrophenole 34-37 und der Aminophenole 38-41

Nr.	Ausb.(%)	Fp(°C)	SF	Molmasse	Elementaranalyse C (%)	H (%)	N (%)
34	71	195-196	$C_{29}H_{27}NO_3$	ber. 437.54 gef. 437	79.61 8o.o2	6.22 6.33	3.2o 3.21
35	8o	7o-72	$C_{23}H_{23}NO_3$	ber. 361.44 gef. 361	76.43 76.26	6.41 6.47	3.88 3.71
36	49	113-114	$C_{25}H_{27}NO_5$	ber. 421.49 gef. 421	71.24 71.19	6.46 6.3o	3.32 3.24
37	74	115-116	$C_{25}H_{27}NO_5$	ber. 421.49 gef. 421	71.24 71.44	6.46 6.36	3.32 3.32
38	89	2oo-2o2	$C_{29}H_{29}NO$	ber. 4o7.56 gef. 4o7	85.47 85.27	7.17 7.o3	3.44 3.49
39	86	137-138	$C_{23}H_{25}NO$	ber. 351.46 gef. 351	83.35 82.79	7.6o 7.56	4.23 4.o2
4o	8o	75[a]	$C_{25}H_{29}NO_3$	ber. 391.5o gef. 391	76.7o 76.95	7.47 7.64	3.58 3.58
41	87	65[a]	$C_{25}H_{29}NO_3$	ber. 391.5o gef. 391	76.7o 76.79	7.47 7.61	3.58 3.52

a - Zersetzungspunkt

Wasser und sofortigem Abnutschen gewonnen.

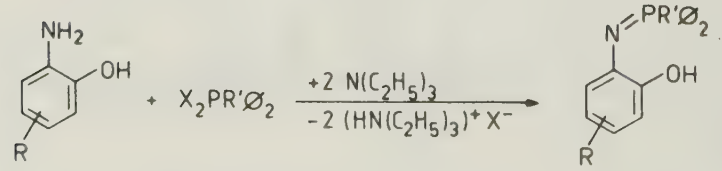
3.o (2-Hydroxy-phenylimino)phosphorane

Die untersuchten Iminophosphorane 9 - 19 wurden nach zwei verschiedenen Methoden hergestellt, die jedoch prinzipiell beide auf der Umsetzung von Aminophenolen mit Dihalogentriphenyl- und Dihalogenalkyldiphenyl-phosphoranen in Gegenwart von Triethylamin beruhen.

Der eine Syntheseweg erfolgt über die Umsetzung von Dibromphosphoranen [31-34,2,3,13,23] (Weg A), der andere über die Umsetzung von nach der Vorschrift von Appel und Schöler [35] dargestellten Dichlorphosphoranen (Weg B). Die analytischen Daten der nach den untenstehenden allgemeinen Vorschriften dargestellten (2-Hydroxy-phenylimino)phosphorane 9 - 19 sind in Tabelle 18 aufgeführt.

$PR'Ø_2 + Br_2 \longrightarrow Br_2PR'Ø_2$ (Weg A)

$PR'Ø_2 + C_2Cl_6 \longrightarrow Cl_2PR'Ø_2 + C_2Cl_4$ (Weg B)



(X = Br, Cl ; R = Alkyl, Phenyl ; R' = Alkyl, Phenyl)

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von (2-Hydroxyphenylimino)phosphoranen (Weg A)

Zu einer Lösung des Phosphins (1o mMol) in absolutem Benzol (15o ml) läßt man unter Rühren und Stickstoff als Schutzgas bei ungefähr 5 °C Brom (1o mMol = o.5 ml) langsam zutropfen. Das Dibromaddukt fällt als gelb-weißer Niederschlag aus. In die Suspension gibt man absolutes Triethylamin (⩾ 2o mMol). Anschließend tropft man langsam das in absolutem Benzol gelöste Aminophenol zu. Man rührt bei Raumtemperatur 15 - 2o Minuten nach und kocht 1o Minuten am Rückfluß. Das ausgefallene Triethylammoniumbromid wird nach Erkalten abgesaugt und das Filtrat eingeengt. Der im allgemeinen schaumige Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von (2-Hydroxyphenylimino)phosphoranen (Weg B)

Unter Stickstoff als Schutzgas wird zu einer Lösung von Hexachlorethan (2o mMol) in 2o ml absolutem Acetonitril das Phosphin (1o mMol) gegeben. Man erhitzt unter Rühren eine Stunde am Rückfluß. Nach Abkühlen werden 15o ml absolutes Benzol und Triethylamin (⩾ 2o mMol) zugegeben. Unter Rühren wird in einem Zeitraum von 3o Minuten das Aminophenol (1o mMol), gelöst in absolutem Benzol, bei Raumtemperatur zugetropft. Man kocht 1o Minuten am Rückfluß, nutscht das ausgefallene Triethylammoniumchlorid ab. Nach Einengen des Filtrats wird der schaumige Rückstand in Ethanol umkristallisiert.

Tab. 18 : Analytische Daten der (2-Hydroxy-phenylimino)phosphorane 9-19

Nr.	Ausb.(%) (Synth.)	Fp.(°C)	SF	Molmasse	Elementaranalyse C (%)	H (%)	N (%)	P (%)[a]
9	54 (A)	177-178	$C_{28}H_{28}NOP$	ber. 425.51	79.04	6.63	3.29	7.28
				gef. 425	79.09	6.73	3.22	7.35
10	40 (A)	153-155	$C_{28}H_{28}NOP$	ber. 425.51	79.04	6.63	3.29	7.28
				gef. 425	79.48	6.85	3.40	----
11	61 (A)	198-200	$C_{30}H_{24}NOP$	ber. 445.50	80.88	5.43	3.14	6.95
				gef. 445	81.07	5.57	3.13	----
12	73 (A)	249-251	$C_{47}H_{42}NOP$	ber. 667.83	84.53	6.34	2.10	4.64
				gef. 667	84.46	6.54	2.08	----
13	76 (A)	210-211	$C_{41}H_{38}NOP$	ber. 591.73	83.22	6.47	2.37	5.23
				gef. 591	83.39	6.37	2.42	5.23
14	63 (A)	245-246	$C_{43}H_{42}NO_3P$	ber. 651.78	79.24	6.50	2.15	4.75
				gef. 651	79.30	6.59	2.11	----
15	62(A) 57(B)	207-208	$C_{43}H_{42}NO_3P$	ber. 651.78	79.24	6.50	2.15	4.75
				gef. 651	79.20	6.58	2.02	4.61
16	54 (A)	172-173	$C_{36}H_{36}NOP$	ber. 529.66	81.64	6.85	2.64	5.85
				gef. 529	81.52	6.86	2.60	----
17	68 (A)	163-164	$C_{37}H_{38}NOP$	ber. 543.69	81.74	7.05	2.58	5.70
				gef. 543	81.91	7.04	2.66	----
18	44 (B)	166-167	$C_{38}H_{40}NOP$	ber. 557.72	81.74	7.23	2.51	5.55
				gef. 557	81.89	7.10	2.53	5.57
19	42 (B)	155-156	$C_{39}H_{42}NOP$	ber. 571.74	81.93	7.40	2.45	5.42
				gef. 571	81.92	7.32	2.47	----

a - Phosphorelementaranalysen wurden aus Kostengründen nur für einige Verbindungen durchgeführt

C. ANHANG I

Die aus ^{1}H und ^{31}P NMR Untersuchungen experimentell bestimmbaren, sowie aus der Linienformanalyse resultierenden Daten sämtlicher zur Berechnung kinetischer Parameter geeigneter (2-Hydroxy-phenylimino)-phosphorane 2-4,6-8,13-15,17-19,23 sind nach folgendem Modus aufgeführt:

Temperatur (K), Frequenz (A bzw. B, C in Hz), Frequenz (B bzw. A, D in Hz), Halbwertsbreite (A bzw. B, C in Hz), Halbwertsbreite (B bzw. A, D in Hz), Population (A bzw. B, C), die aus der Linienformanalyse resultierende entsprechende Population sowie der entsprechende Austauschparameter τ (sec).

Im Fall der ^{31}P NMR Meßreihen in Pyridin bezieht sich die Angabe der Population auf das dem tetravalenten Phosphor zugeordnete Tieffeldsignal.

2 ^{31}P NMR Aceton-d_6

200	-1735.457	-1650.155	2.8	1.9	0.84	0.84	0.7
205	-1733.986	-1650.155	1.8	3.2	0.87	0.89	0.2
210	-1732.515	-1651.625	2.5	2.2	0.83	0.83	0.4
215	-1729.574	-1653.096	2.1	3.5	0.86	0.89	0.2
220	-1728.103	-1653.096	2.0	3.2	0.85	0.85	0.14
225	-1726.632	-1654.567	2.1	5.0	0.86	0.87	0.08
230	-1725.162	-1654.567	2.2	7.1	0.86	0.86	0.044
235	-1722.220	-1656.038	3.8	15.0		0.85	0.024
240	-1720.750	-1658.979	5.2	22.0		0.85	0.015
245	-1717.808	-1660.450	8.0			0.85	0.0086
250	-1714.867		11.0			0.85	0.0045
255	-1710.455		12.8			0.85	0.0038
260	-1706.042		10.5			0.85	0.0028
265	-1703.101		7.8			0.85	0.0017
270	-1701.630		6.5			0.85	0.0013
280	-1697.218		4.8				

2 ^{31}P NMR Aceton-d_6

21o	-1796.127	-1721.12o	3.2	2.2	o.87	o.88	2.o
215	-1793.186	-1721.12o	2.1	2.8	o.88	o.9o	1.3
22o	-1791.715	-1721.12o	2.1	3.8	o.88	o.9o	o.3
225	-179o.239	-1722.586	2.2	6.o	o.87	o.9o	o.o9
23o	-1788.769	-1724.o57	2.3	8.2		o.88	o.o45
235	-1791.349	-1725.167	4.2	14.o	o.88	o.88	o.o7
24o	-1785.466	-1726.637	6.o	18.o	o.87	o.87	o.o3
245	-1781.416	-1752.ooo	7.5			o.87	o.oo85
25o	-1778.473					o.87	o.oo35
255	-1774.o61		11.o				
26o	-1771.12o		9.2				
265	-177o.758		7.8				
27o	-1769.288		6.7				
275	-1763.766		6.1				
28o	-1764.875		5.2				

4 ^{31}P NMR Aceton-d_6

2oo	-1786.932	-17o1.63o	3.6	3.6	o.89		
2o5	-1785.46o	-17o1.63o	3.6	3.6	o.87		
21o	-1783.99o	-17o1.63o	3.2	4.o	o.87		
215	-1781.o49	-17o1.63o	3.o	3.4	o.86		
22o	-1781.o49	-17o4.871	4.o	4.2	o.89		
225	-1779.579	-17o4.571	4.o	4.4	o.88	o.88	o.13
23o	-1776.637	-17o4.571	4.o	5.6	o.89	o.89	o.13
235	-1775.166	-17o6.o42	4.4	8.o	o.87	o.88	o.o55
24o	-1772.225	-17o6.o42	5.o	14.4		o.88	o.o35
245	-1769.284	-17o8.984	6.8			o.88	o.oo95
25o	-1764.872		8.5			o.88	o.oo8o
255	-1761.93o		11.o			o.86	o.oo5o
26o	-1757.518		11.o			o.88	o.oo22
265	-1754.576		9.7			o.88	o.oo15
27o	-1751.635		7.o			o.88	o.oo2o
275	-175o.164		6.o			o.88	o.ooo98
28o	-1748.694		6.4			o.88	o.oo11o
285	-1745.752		6.o				

6 ^{31}P NMR Aceton-d_6

21o	-1786.932	-1725.162	2.8	3.3	o.74		
22o	-1781.o49	-1726.632	2.o	3.2	o.77	o.77	o.6
225	-1779.578	-1728.1o3	2.9	3.5	o.76	o.76	o.99
23o	-1778.1o8	-1726.632	3.4	5.o	o.75	o.74	o.28
235	-1775.166	-1726.632	3.8	7.5	o.76	o.76	o.o75
24o	-1772.225	-1726.632	4.5	8.o		o.75	o.o4o
245	-1769.283	-1728.1o3	6.8	19.o		o.76	o.o19
25o	-1766.342		9.2			o.76	o.o1o5
255	-1761.93o		13.5			o.76	o.oo75
26o	-1758.988		12.o			o.76	o.oo7o
265	-1754.576		1o.6				

7. ^{31}P NMR Aceton-d_6

205	-1736.928	-1678.099	2.8	2.5	0.80		
210	-1733.986	-1679.569	3.2	3.8	0.79		
220	-1728.103	-1678.099	2.0	2.2	0.80	0.80	1.50
225	-1725.162	-1678.099	2.2	2.5	0.83	0.83	0.55
230	-1725.162	-1678.099	3.4	4.0	0.81	0.81	0.40
235	-1720.750	-1676.628	3.3	6.8	0.81	0.81	0.055
240	-1717.808	-1675.157	3.2	11.0		0.81	0.033
245	-1716.338	-1679.569	5.0	21.0		0.81	0.018
250	-1713.396		7.0			0.81	0.0115
255	-1708.984		11.0			0.81	0.0060
260	-1704.572		10.8			0.81	0.0055
265	-1701.630		8.0			0.81	0.0040
270	-1698.689		6.7				
275	-1697.218		6.0				
280	-1694.277		5.5				

8 ^{31}P NMR Aceton-d_6

200	-1729.573	-1673.686	2.3	3.3	0.77		
210	-1725.161	-1672.215	2.1	2.0	0.78	0.78	0.50
220	-1719.278	-1670.743	2.3	2.0	0.79		
230	-1716.337	-1670.744	3.0	3.5	0.79		
235	-1713.395	-1669.274	3.2	6.4	0.80	0.80	0.07
240	-1710.454	-1669.274	3.3	7.2		0.80	0.042
245	-1707.513	-1669.274	4.8	14.0		0.80	0.025
250	-1704.571	-1670.744	6.0			0.80	0.015
255	-1701.630		9.2			0.81	0.0085
260	-1697.217		11.0			0.81	0.0020
265	-1692.805		9.3			0.81	0.0017
270	-1689.864		7.8				
275	-1686.922		7.0				
280	-1683.981		6.9				

13 ^{1}H NMR Pyridin-d_5 (Diphenylmethyl)

280	444.717	461.425	2.7	2.4	0.26		
290	443.573	459.823	2.8	2.5	0.26		
295	442.657	459.136	2.5	2.5	0.29		
300	441.741	458.221	2.3	2.5	0.31		
305	440.826	457.534	2.5	2.4	0.35		
310	440.139	456.619	2.5	2.5	0.38	0.35	0.65
315	439.224	455.703	3.1	2.8		0.41	0.25
320	438.766	454.559	3.5	3.5		0.41	0.25
325	437.850	454.101	4.8	4.1		0.43	0.10
330	437.393	454.186	5.5	4.5		0.46	0.067
335	437.164	452.041	7.5	7.5		0.48	0.042
340	436.935	449.981				0.49	0.031
345	439.224	448.150				0.50	0.021
350	441.055		15.0			0.51	0.0163
355	440.368		10.0			0.53	0.0110
360	439.682		7.5			0.55	0.0085

365	439.224		5.5			0.56	0.0053
370	438.766		4.8			0.58	0.0043
375	437.622		3.8			0.59	0.00262

13 ^{1}H NMR Pyridin-d_5 (tert.-Butyl)

260	103.454	127.029	3.45	3.25	0.85		
265	103.454	126.800	3.38	3.38	0.83		
270	102.996	126.571	2.78	2.75	0.80		
275	102.310	126.342	2.50	2.50	0.78		
280	101.852	125.885	2.25	2.25	0.78		
285	101.623	125.656	2.08	2.18	0.76		
290	101.394	125.427	1.90	2.00	0.73		
295	101.394	125.198	2.30	2.30	0.71		
300	100.708	124.969	1.90	2.00	0.70		
305	100.250	124.511	1.80	2.00	0.69		
310	100.021	124.282	1.80	2.10			
315	99.563	123.825	2.20	2.70		0.62	0.30
320	99.334	123.596	2.70	3.20		0.59	0.146
325	99.105	123.596	3.50	4.00		0.57	0.086
330	99.105	123.367	4.20	4.60		0.54	0.059
335	98.876	122.451	6.30	6.80		0.52	0.035
340	98.876	122.222	9.30	8.50		0.50	0.026
345	100.021	121.536		15.60		0.49	0.0185
350	103.683	118.789				0.48	0.0135
355	114.212		23.50			0.46	0.0094
360	112.838		17.00			0.45	0.00665
365	111.694		11.80			0.44	0.00470
370	111.923		8.60			0.42	0.00360
375	111.923		6.30			0.41	0.00240

13 ^{31}P NMR Pyridin

255					0.10		
275					0.13		
285					0.26		
298					0.24		
315					0.33		
330					0.43		
345					0.43		

14 ^{1}H NMR Pyridin-d_5 (tert.-Butyl)

240	100.250	120.162	6.62				
250	99.792	119.934	4.97	4.35			
260	99.105	119.934	3.83	3.21	0.11		
270	98.648	119.934	3.00	2.69	0.17		
280	98.190	119.934	2.07	1.97	0.23		
285	97.961	120.162	1.97	1.45	0.24		
285	97.961	119.934	2.24	2.17	0.23		
290	97.732	120.162	1.97	1.86	0.27		

290	96.359	118.789	1.76	1.76	0.26		
295	97.503	119.934	1.86	1.93	0.29	0.29	2.2
300	97.045	119.705	1.82	1.97	0.30	0.31	1.6
300	97.045	119.934	1.61	1.61	0.30		
310	97.045	120.391	1.45	1.61	0.35	0.36	1.3
315	96.817	120.162	1.66	1.86	0.36	0.36	0.8
320	96.359	120.162	1.55	2.07	0.39	0.38	0.3
325	95.901	119.705	2.21	2.59		0.41	0.193
330	101.623	119.476	2.90	2.38		0.43	0.106
335	104.598	119.476	3.73	4.24		0.46	0.065
340	95.443	109.476	4.97	5.07		0.48	0.0435
345	96.200	119.106	8.28	7.66		0.50	0.0270
350	97.016	118.331	12.42	10.56		0.52	0.0195
355	99.563	116.271	12.42	9.52		0.53	0.0145
360		110.000	12.42			0.55	0.0103
365		112.609	15.53			0.60	0.0078
375		109.634	9.21			0.64	0.0040
380		109.863	7.14			0.66	0.0026

14 ^{31}P NMR Pyridin

260	0.09
270	0.13
280	0.17
290	0.19
300	0.23
310	0.30
320	0.38

15 ^{1}H NMR Pyridin-d_5 (Diphenylmethyl)

260		459.373		2.90			
270	441.768	458.003	2.80	2.80	0.17		
275	440.396	456.631	2.60	2.90	0.16		
280	439.710	455.945	3.30	3.16	0.19		
285	438.795	455.030	2.50	2.64	0.22		
290	438.115	454.115	2.40	2.68	0.25		
295	437.423	453.429	2.70	2.60	0.28		
300	436.737	452.515	2.76	2.80	0.28		
305	435.594	451.371	2.60	2.66	0.31		
310	434.908	450.685	2.96	2.76	0.34		
315	434.222	449.771	3.04	2.90	0.36		
320	433.079	448.856	3.30	3.00	0.40	0.39	0.55
325	432.164	447.942	3.76	3.30		0.41	0.25
330	431.707	447.256	4.20	3.80		0.43	0.14
335	431.478	446.112	5.00	4.86		0.46	0.083
340	431.248	445.198	7.60	6.60		0.48	0.044
345	430.564	443.140				0.51	0.030
350	432.164	440.167				0.53	0.021
355	434.679		16.60			0.57	0.014
360	433.536		10.00			0.59	0.0098

365	433.079		7.2o			o.61	o.oo65
37o	432.621		5.8o			o.63	o.oo47
375	431.7o7		4.4o			o.65	o.oo32
38o	431.25o		4.oo			o.67	o.oo2o

15 ^{1}H NMR Pyridin-d_5 (tert.-Butyl)

25o	1o6.782	129.42o	6.oo	5.2o			
26o	1o5.411	128.734	3.6o	3.2o	o.88		
27o	1o4.725	128.277	2.96	2.6o	o.84		
275	1o4.496	127.82o	2.64	2.4o	o.81		
28o	1o3.81o	127.591	3.oo	2.8o	o.8o		
285	1o3.81o	127.362	2.14	1.96	o.77		
29o	1o3.353	127.134	2.oo	1.9o	o.75		
295	1o3.125	126.9o5	1.9o	1.84	o.71		
3oo	1o2.667	126.676	2.2o	2.3o	o.67	o.67	1.5
3o5	1o2.21o	126.448	1.56	1.6o	o.68	o.67	1.2
31o	1o1.981	125.99o	1.7o	1.9o	o.64	o.65	1.o
315	1o1.524	125.533	1.9o	2.28	o.62	o.64	o.75
32o	1o1.o67	125.3o4	1.96	2.3o	o.61	o.61	o.35
325	1oo.838	125.o76	2.4o	2.96		o.59	o.17
33o	1oo.381	124.618	3.o3	3.6o		o.56	o.1o
335	1oo.6o9	124.39o	4.1o	4.52		o.53	o.o58
34o	1oo.838	123.932	5.6o	6.oo		o.51	o.o39
345	1oo.6o9	123.475	7.7o	7.96		o.49	o.o26
35o	1o1.295	122.789		11.oo		o.47	o.o19
355	1o4.953	12o.959				o.45	o.o13
36o	117.53o			22.8o		o.43	o.oo955
365	115.472			16.8o		o.38	o.oo79o
37o	113.871			11.5o		o.37	o.oo53o
375	113.414			8.4o		o.35	o.oo38o
38o	113.643			6.2o		o.33	o.oo25o

15 ^{31}P NMR Pyridin

26o					o.1o		
27o					o.15		
28o					o.19		
29o					o.23		
3oo					o.28		
31o					o.32		

17 ^{31}P NMR Aceton-d_6

19o	-1698.689	-1613.387	2.8	3.2	o.78		
195	-1697.219	-1614.858	3.2	3.o	o.78		
2oo	-1695.748	-1616.329	3.o	3.o	o.77		
2o5	-1692.8o6	-1616.329	4.2	4.2	o.8o		
21o	-1694.278	-1617.799	4.o	4.2	o.77		
215	-1691.336	-1619.27o	2.5	2.5	o.79	o.79	o.4
22o	-1689.865	-1619.27o	3.o	3.o	o.8o		
225	-1688.394	-162o.741	2.9	3.2	o.71	o.79	o.5
23o	-1686.923	-1622.211	3.5	4.o	o.79	o.79	o.35

235	-1686.923	-1625.153	3.o	4.5	o.79	o.81	o.14
24o	-1682.511	-1637.246	3.5	7.o	o.78	o.79	o.o51
245	-1685.452	-1639.86o	7.2			o.79	o.o15
25o	-1676.628	-1634.3o5	7.5			o.79	o.o15
255	-1678.o99		12.o			o.77	o.oo2
26o	-1673.687		14.o			o.77	o.oo3
265	-167o.745		6.8			o.77	o.oo3
27o	-1667.8o4		7.5			o.77	o.oo16
275	-1666.333		5.8			o.77	o.oo13

18 ^{31}P NMR Aceton-d_6

2oo	-175o.164	-1679.923	2.8	2.o	o.81		
21o	-1745.752	-1681.o4o	2.2	3.o	o.84	o.84	1.o
22o	-1742.811	-1681.o4o	2.o	3.o	o.84	o.81	o.13
225	-1741.34o	-1682.511	2.5	4.1	o.84	o.84	o.11
23o	-1739.869	-1682.511	2.3	4.9	o.83	o.83	o.15
235	-1736.928	-1682.511	3.2	9.o		o.83	o.o36
24o	-1735.457	-1681.o4o	4.1	18.o		o.83	o.o2o
245	-1733.987	-1682.511	6.2			o.83	o.o12
25o	-1732.516	-1695,748	8.8			o.82	o.oo75
255	-1728.1o4		11.6			o.83	o.oo55
26o	-1726.632		12.7			o.83	o.oo35
27o	-1717.8o9		9.5				
28o	-1713.396		8.o				
29o	-171o.455		6.o				

18 ^{1}H NMR Pyridin-d_5 (Diphenylmethyl)

24o	5o7.29	523.79	3.75	4.2o			
25o	5o4.5o	52o.85	3.3o	3.oo			
26o	5o3.26	518.8o	3.oo	3.3o			
27o	5o1.29	517.o4	2.85	2.85	o.26		
28o	499.75	514.69	3.45	3.oo	o.3o		
285	499.14	513.81	3.3o	3.oo	o.31	o.29	o.8o
29o	498.29	512.93	3.6o	3.oo	o.33	o.31	o.7o
295	497.67	512.o5	5.2o	3.45	o.36	o.33	o.2o
299	497.36	511.76	3.75	3.45	o.38	o.36	o.2o
3o5	495.61	5o9.41	6.9o	4.95		o.4o	o.o65
31o	495.51	5o8.24		6.6o		o.43	o.o475
315	497.o8	5o7.35		1o.5o		o.45	o.o255
32o		5o3.oo		13.8o		o.48	o.o175
325		5oo.31		1o.2o		o.5o	o.o117
33o		499.14		6.45		o.52	o.oo77
335		497.96		5.2o		o.54	o.oo35
34o		497.38		3.75		o.57	o.oo3o
35o		495.62		2.7o		o.6o	o.oo1o
36o		494.44		2.25			
37o		492.98		2.1o			

18 ^{31}P NMR Pyridin

25o					o.15		
255					o.15		
26o					o.19		
27o					o.22		
28o					o.28		
29o					o.32		
3oo					o.38		
31o					o.43		
32o					o.48		
33o					o.52		
34o					o.55		

19 ^{31}P NMR Aceton-d_6

19o	-1742.811	-1669.275	2.8	3.o	o.85		
195	-1741.34o	-1669.275	2.2	3.o	o.85		
2oo	-1741.34o	-1672.216	3.o	3.o	o.83		
2o5	-1738.39o	-167o.745	2.8	2.5	o.87		
21o	-1733.99o	-1669.275	3.2	3.o	o.82		
215	-1733.99o	-167o.746	2.4	3.5	o.84		
22o	-1732.516	-167o.746	3.o	3.8	o.84	o.84	o.2o
225	-1729.575	-1669.275	2.8	5.o	o.83	o.83	o.1o
23o	-1728.1o4	-1669.275	3.3	6.8	o.84	o.84	o.o8
235	-1725.162	-167o.746	4.5	16.o		o.84	o.o35
24o	-1723.69o		4.8			o.84	o.o22
245	-172o.75o		7.1			o.84	o.o11
25o	-1717.8o9		1o.o			o.82	o.oo85
255	-172o.75o		1o.5			o.84	o.oo55
26o	-17o8.984		12.8			o.84	o.oo35
265	-1711.926		9.o			o.84	o.oo275
27o	-17o3.1o2		9.o			o.84	o.oo28o
275	-17o7.514		4.5			o.84	o.oooo8o

19 ^{1}H NMR Pyridin-d_5 (Diphenylmethyl)

24o	5o6.74	527.89	3.6	2.4			
25o	5o5.3o	513.52	2.7	2.7	o.2o		
26o	5o3.54	517.33	2.7	2.6	o.22		
27o	5o1.78	515.86	2.6	2.6	o.24		
28o	5oo.61	513.52	2.6	2.4	o.28		
285	5oo.o2	513.81	3.o	2.7		o.3o	o.36
29o	498.55	511.76	3.3	3.o		o.32	o.52
295	498.85	512.o5	4.1	3.2		o.35	o.18
299	498.26	511.46	4.5	3.6		o.36	o.13
3oo	496.5o	5o9.7o	5.1	3.6		o.39	o.1o
3o5	497.67	5o9.7o	17.4	5.o		o.4o	o.o52
31o	496.5o	5o7.35	7.8	4.8		o.44	o.o38
315	497.38	5o5.o1	9.o	7.8		o.47	o.o255
32o	5oo.9o		12.3			o.47	o.o18o
325	5oo.61		6.9			o.49	o.oo9o

33o	498.55		5.6			0.51	0.007o
335	498.26		3.6			0.53	0.0037
34o	497.08		3.6			0.54	0.0032
345	496.79		2.7			0.56	0.0013
35o	495.32		2.5			0.58	0.0008
36o	493.86		2.3			0.61	0.0006
37o	492.38		2.o			0.64	0.00015
38o	491.22		1.9				

19 ^{31}P NMR Pyridin

225	o.o7
23o	o.o8
235	o.13
24o	o.13
245	o.14
25o	o.18
26o	o.21
27o	o.24
275	o.27
28o	o.28
285	o.34
295	o.38
3oo	o.36
3o5	o.41
31o	o.43
315	o.48
32o	o.4o
325	o.5o
335	o.55

23 ^{1}H NMR Pyridin-d_5 (tert.-Butyl)

24o	1o3.453	122.679	5.64	5.o4			
245	1o3.224	122.222	5.oo	4.36			
25o	1o2.539	121.994	4.2o	3.56			
255	1o2.3o9	121.764	3.7o	3.16			
26o	1o1.853	121.766	3.o4	2.8o	o.23		
265	1o1.623	121.536	2.96	2.6o	o.24		
27o	1oo.9o8	121.3o6	2.52	2.16	o.26		
275	1oo.7o8	121.o78	2.1o	1.84	o.31		
28o	1oo.249	12o.848	2.oo	1.8o	o.32		
285	99.791	12o.619	1.7o	1.6o	o.36		
29o	99.563	12o.391	1.7o	1.6o	o.35		
295	98.876	119.934	1.6o	1.48	o.4o		
3oo	98.877	12o.163	1.6o	1.4o	o.44		
3o5	98.19o	119.7o5	1.6o	1.6o	o.45	o.49	o.8o
31o	97.96o	119.47o	1.94	1.88		o.51	o.4o
315	97.5o3	119.247	2.36	2.16		o.53	o.18
32o	97.274	119.o13	3.2o	2.74		o.55	o.1o5
325	97.o45	118.789	4.3o	3.4o		o.57	o.o65
33o	97.o46	118.332	6.3o	4.7o		o.59	o.o38
335	97.5o3	117.416	11.8o	6.36		o.61	o.o25
34o	99.792	116.729	12.72	9.oo		o.62	o.o18

345	115.355	9.4o	3.oo	o.64	o.o12
35o	113.982	14.28		o.63	o.oo75
355	112.5oo	9.4o		o.65	o.oo55
36o	111.oo7	7.oo		o.66	o.oo37
365	11o.549	5.3o		o.68	o.oo28
37o	11o.778	3.9o		o.69	o.oo17
375	11o.549	3.2o		o.71	o.oo13
38o	11o.549	2.4o		o.72	o.ooo8

23 ^{31}P NMR Pyridin

23o	o.11
24o	o.13
25o	o.16
26o	o.2o
27o	o.27
28o	o.29
29o	o.37
3o2	o.38
31o	o.47
32o	o.52
33o	o.56
34o	o.58

ANHANG II

Experimentell bestimmbare ^{31}P NMR Daten des (2-Hydroxy-phenylimino)-methyldiphenylphosphorans 16. Die Daten sind analog Anhang I dargestellt.

16	^{31}P NMR Aceton-d_6				
195	-2022.253	-1819.292	4.0	4.0	0.30
208	-2026.664	-1819.292	3.0	2.5	0.27
215	-2026.665	-1816.351	2.8	2.4	0.33
220	-2028.136	-1816.351	4.0	4.0	0.29
225	-2028.136	-1814.880	4.0	4.0	0.27
230	-2028.136	-1814.880	6.0	4.0	0.26
235	-2029.606	-1813.409	8.0	5.0	0.24
240	-2031.077	-1810.469	17.0	9.6	
245	-2028.136	-1810.468	36.0	10.6	
250	-1831.058	-1808.997	60.0	18.0	
260		-1814.880		40.0	

ANHANG III

Die zur Berechnung der relativen Konformationsenergien (Holmes) verwendeten Werte sind der Originalliteratur [40] entnommen.

Relative Werte für den Elementeffekt (kcal/Mol)

		TBP		SP	
	EN[a]	eq	ax	ap	bas
C	2.o	o.o	7.o	o.o	4.o
C_6H_5	2.7	1.7	3.9	3.o	1.7
N	3.o	2.2	2.8	3.8	1.2
O	3.5	2.8	1.3	5.1	o.4

a - Elektronegativität

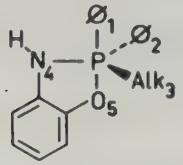
Außerdem sind für den Fall, daß das Isomer quadratisch pyramidal vorliegt 7.o kcal/Mol hinzuzurechnen.

Der Ringspannungseffekt erhöht die relative Konformationsenergie (Holmes) um folgende Beträge (kcal/Mol) :

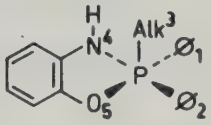
	TBP		SP	
Ringstellung	ax,eq	eq,eq	bas,bas	ap,bas
	2	21	1	14

Da die P-N Bindung Teil des Ringsystem ist, ist für alle Isomere, bei denen der Stickstoff nicht equatorial gebunden ist, eine sterische Wechselwirkung von 4.o kcal/Mol zu veranschlagen.

Als Beispiel für die Anwendung seien die relativen Konformationsenergien (Holmes) der Isomere 15 und 3 der Modellverbindung berechnet :



15



3

	kcal/Mol			kcal/Mol	
N_{eq}	2.2	"	N_{bas}	1.2	"	
$Ø_{eq}$	1.7	"	$Ø_{bas}$	1.7	"	
Alk_{eq}	o.o	"	$Ø_{bas}$	1.7	"	Elementeffekt
$Ø_{eq}$	3.9	"	O_{bas}	o.4	"	
O_{ax}	1.3	"	Alk_{ap}	o.o	"	
	o.o	"		7.o	"	Berücksichtigung der SP Anordnung
	2.o	"		1.o	"	Ringspannungs-effekt
	o.o	"		4.o	"	sterische Wechselwirkung
	11.1 kcal/Mol			17.o kcal/Mol	

D LITERATURVERZEICHNIS

1 H.B. Stegmann, F. Stöcker, G. Bauer
Liebigs Ann. Chemie 755 , 17 (1972)

2 H.B. Stegmann, G. Bauer, E. Breitmaier, E. Herrmann
K. Scheffler Phosphorus 5 , 2o7 (1975)

3 H.B. Stegmann, R. Haller, K. Scheffler
Chem. Ber. 11o , 3817 (1977)

4 R. Luckenbach Dynamic Stereochemistry of
Pentacoordinated Phosphorus and Related Elements
Thieme - Verlag (Stuttgart) 1973

5 H. Günther NMR Spektroskopie Thieme - Verlag
(Stuttgart) 1973 Kapitel VIII

6 G.M. Barrow Physikalische Chemie Teil I, III
Vieweg Braunschweig 1971

7 L. Sachs Angewandte Statistik
Springer 4. Auflage 1974

8 H. Kessler Angew. Chem. 82 (6) , 237 (197o)

9 F. Bloch Phys. Rev. 7o , 46o (1946)

1o A. Carringthon & A.D. Mc Lachlan Introduction
to Magnetic Resonance with Applications to
Chemistry an Chemical Physics
Harper London NY (1969) Kapitel XII

11 H.S. Gutowsky, C.H. Holm
J. Chem. Phys. 25 , 1228 (1956)

12 G. Binsch Top. in Stereochemistry 3 , 97 (1968)

13 A. Burmester Zulassungsarbeit
Universität Tübingen 1976

14 R. Fuchs, K. Albert, S. Berger, A. Rieker
Universität Tübingen unveröffentlichte Ergebnisse

15 K. Albert Dissertation Universität Tübingen 1976

16 G. Burow Dissertation Universität Tübingen 1977

17 A. Jaeschke, H. Muensch, H.G. Schmid
H. Friebolin, A. Mannschreck
Jour. of Mol. Spectroscopy 31 , 14 (1969)

18 H. Shanan-Atidi, K.H. Bar Eli
Jour. Phys. Chem. 74 (4) , 961 (197o)

19 D. Kost, E.H. Carlson, M. Raban
Chem. Com. 535 , 656 (1971)

2o H.G. Schmid, H. Friebolin, S. Kabuß, R. Mecke
Spectrochim. Acta 22 , 623 (1966)

21 H. Kessler, M. Molter
J. Am. Chem. Soc. 98 , 5969 (1976)

22 R.R. Shoup, E.D. Becker, L. Mc Neel
Jour. Phys. Chem. 76 , 71 (1972)

23 G. Bauer Dissertation Universität Tübingen 1973

24 K.W. Hansen, L.S. Bartell Inorg. Chem. 4 , 1775(1965)

25 L.S. Bartell, K.W. Hansen Inorg. Chem. 4 , 1777(1965)

26 R.R. Holmes, R.P. Carter Jr., G.E. Perterson
Inorg. Chem. 3 , 1748 (1964)

27 R. Gillespie, P. Hoffmann, H. Klusacek
D. Marquarding, S. Pfohl, F. Ramirez, E.A. Tsolis
L. Ugi Angew. Chem. 83 , 691 (1971)

28 R.S. Berry J. Chem. Phys. 32 , 933 (196o)

29 I. Ugi, D. Marquarding, H. Klusacek
P. Gillespie, F. Ramirez
Acc. Chem. Res. 4 , 288 (1971)

3o R. Haller Zulassungsarbeit Universität Tübingen 1974

31 L. Horner, H. Hoffmann Angew. Chem. 68 , 473(1956)

32 L. Horner, H. Oediger
Liebigs Ann. Chem. 627 , 142 (1959)

33 H. Staudinger, E. Hauser
Helv. Chim. Acta 4 , 861 (1921)
vgl. K. Sasse in Houben - Weyl
Methoden der org. Chemie Band 12/1 , 175
Thieme Verlag Stuttgart 1963

34 H.B. Stegmann, K. Scheffler, G. Bauer, R. Grimm, S. Hieke, D. Stürner Phosphorus 4 , 165 (1974)

35 R. Appel, H. Schöler Chem. Ber. 11o , 2382, (1977)

36 H.J. Hediger Infrarotspektroskopie Akad. Verlagsgesellschaft Frankfurt/Main (1971)

37 R.A. Chittenden, L.C. Thomas Spectr chimica Acta 22 , 1449 (1966)

38 K. Scheffler, H.B. Stegmann Elektronenspinresonanz Springer 197o

39 W.E. Deming Statistical Adjustment of Data Chapman and Hall London 1948

4o R.R. Holmes J. Am. Chem. Soc. 96 , 4193(1974)

41 K. Mislow Acc. Chem. Res. 3 (1o), 321 (197o)

42 R.R. Holmes J. Am. Chem. Soc. 1oo , 433 (1978)

43 W. Winter, H.B. Stegmann, R. Haller unveröffentlichte Ergebnisse Universität Tübingen

44 H.O. Kalinowski, H. Kessler, A. Walter Tetrahedron 3o , 1137 (1974)

45 R.G. Cavell, J.A. Gibson, K.I. The Inorg. Chem. 17 (1o) 288o (1978)

46 Ch. Reichardt Angew. Chem. 91 , 119 (1979)

47 A.L. van Geet Anal. Chem. 4o , 2227 (1968)

48 A.L. van Geet Anal. Chem. 42 , 679 (197o)

49 K. Zech Dissertation Universität Tübingen 1972

5o V.S. Gaind, S.M. Mukherji Current Science: Fortnightly Journal of Research India 25 , 336(1956)

51 Organikum VEB Verlag der Wissenschaften Berlin 1973 11. Auflage, p 555 ff

52 A.T. Shulgin J. Org. Chem. 27 , 3868 (1962)

53 D.R. Boyd, D.V.N. Hardy J. Chem. Soc. 13o, 63o (1928)

54 L. Mc Master, W.M. Burner
Ind. eng. Chem. 28 , 5o5 (1936)

55 L.H. Farinholt, W.C. Harden, D. Twiss
J. Am. Chem. Soc. 55 , 3383 (1933)

56 W.F. Short, M.L. Stewart
J. Chem. Soc. 1929, 533

57 K. Hieke Privatmitteilungen
Universität Tübingen 1978

58 T. Matsuura, Y. Kitaura
Tetrahedron Lett. 1967 (34) 3311

59 T. Matsuura, Y. Kitaura
Tetrahedron 25 , 45o1 (1969)

6o C.D. Cook, N.D. Gilmour
J. org. Chem. 25 , 1429 (196o)

61 Houben - Weyl Methoden der org. Chemie
Band 6/1c 379 und 185
Thieme Verlag Stuttgart 1976

62 N.M. Cullinane, B.F.R. Edwards
J. Appl. Chem. 9 , 183 (1959)

63 K.W. Rosenmund, W. Schnurr
Archiv der Pharmacie 265 , 312 (1927)

64 E. Müller, R. Mayer
Liebigs Ann. Chemie 645 , 66 (1961)

65 H.D. Becker J. org. Chem. 32 (1o) , 2943(1967)

66 Houben - Weyl Methoden der org. Chemie
Band 6/1c 1187 ff Thieme Verlag Stuttgart 1976

67 L. Claisen Liebigs Ann. Chemie 418 , 96 (1919)

68 I.I. Lapkin, N.P. Khokhrjakova
Zh. Org. Khim. 1o (3) , 555 (1974)

69 R.C. Huston, R.I. Jackson
J. Am. Chem. Soc. 63 , 541 (1941)

7o R.C. Huston, C.R. Meloy
J. Am. Chem. Soc. 64 , 2655 (1942)

71 R.C. Huston, R.L. Guile, D.L. Bailey, R.J. Curtis
M.T. Esterdahl J. Am. Chem. Soc. 67 , 899 (1942)

72 Imperial Chemical Industries Ltd. Neth. Appl. 6,
5o5, 65o (c1.Co7c), Nov. 8, 1965
CA 64, 126o1 d

73 Kaeding, Warren (Dow Chemical Co.)
Us.3, 387, o42 (C1.26o-622), o4 June 1968,
Appl. 23 Aug. 1965 CA 69, 76911 t

74 E. Baroni, W. Kleinau Monatsh. Chem. 68 , 251(1936)

75 H.B. Stegmann, K. Scheffler, F. Stöcker, H. Bürk
Chem. Ber. 1o1 , 262 (1968)

76 L.C. Raiford, J.C. Colbert
J. Am. Chem. Soc. 47 (1), 1454 (1925)

77 G. Bauer, K. Scheffler, H.B. Stegmann
Chem. Ber. 1o9 , 2231 (1976)

78 J.R. Stevens, R.H. Beutel
J. Am. Chem. Soc. 63 , 3o8 (1941)

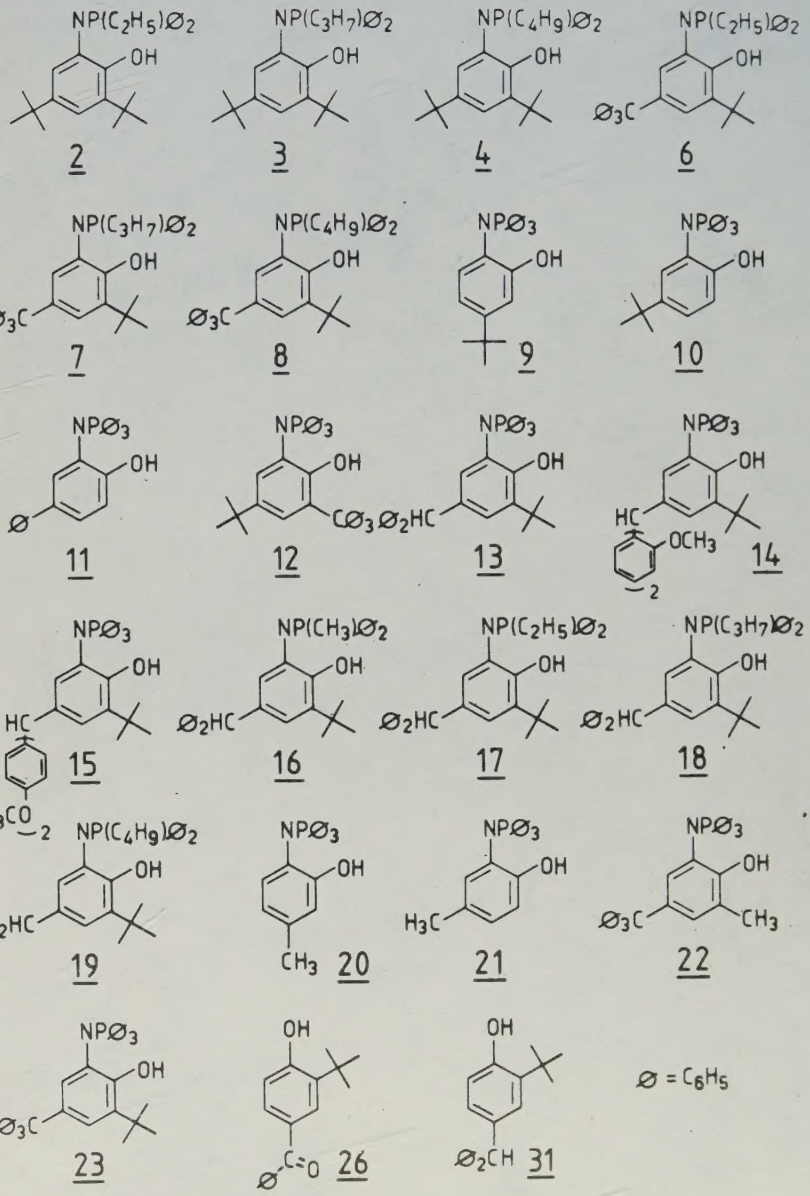
79 H. Musso, K.H. Bantel Chem. Ber. 1o2 , 686(1969)

L e b e n s l a u f

24. 1o. 1951	Geburt in Tübingen Eltern : Dr. med. Friedrich Burmester, Facharzt für Augenheilkunde, und Gisela Burmester, geb. Murawski, Oberstudienrätin
1958 - 197o	Grundschule und Gymnasium in Reutlingen
19. 6. 197o	Abitur am Friedrich-List-Gymnasium in Reutlingen
Oktober 197o bis Januar 1977	Studium der Chemie und der Mathematik an der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen
2. 4. 1973	Zwischenprüfung in Chemie und Mathematik
Mai 1976 bis Dezember 1976	Wissenschaftliche Arbeit in Chemie unter Anleitung von Prof. Dr. H.B. Stegmann
31. 1. 1977	Staatsexamen in Chemie und Mathematik
Februar 1977 bis August 1979	Doktorarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. H.B. Stegmann am Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen
seit 1. 2. 1979	Wissenschaftlicher Mitarbeiter bei Prof. Dr. J. Müller am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin

Meine akademische Ausbildung verdanke ich :

Barz, Bayer, Beekmann, Braun, Brendle, Christen, Fischer, Gelinek, Gönnenwein, Grölz, Haas, Hewers, Lindner, Locher, Löhr, Mauser, Michler, E. Müller, Nagel, Naujoks, Naumer, Oberhammer, Oelkrug, Pauschmann, Pausewang, Rau, Rieker, Rüdorff, Salzmann, Scheffler, P. Schmid, Schönhage, Schubring, Schurig, Seelig, Stegmann, Suhr und Zeller


NP(C2H5)Ø2
OH
2
NP(C3H7)Ø2
OH
3
NP(C4H9)Ø2
OH
4
NP(C2H5)Ø2
OH
Ø3C
6
NP(C3H7)Ø2
OH
Ø3C
7
NP(C4H9)Ø2
OH
Ø3C
8
NPØ3
OH
9
NPØ3
OH
10
NPØ3
OH
Ø
11
NPØ3
OH
CØ3Ø2HC
12
NPØ3
OH
Ø2HC
13
NPØ3
OH
HC
OCH3
2
14
NPØ3
OH
HC
H3CO2
15
NP(CH3)Ø2
OH
Ø2HC
16
NP(C2H5)Ø2
OH
Ø2HC
17
NP(C3H7)Ø2
OH
Ø2HC
18
NP(C4H9)Ø2
OH
Ø2HC
19
NPØ3
OH
CH3
20
NPØ3
OH
H3C
21
NPØ3
OH
Ø3C
CH3
22
NPØ3
OH
Ø3C
23
OH
Ø
C=O
26
OH
Ø2CH
31
Ø = C6H5